

**SYNTHESE VON POLYMEREN MIT 1-CHLORBENZOTRIAZOL
EINHEITEN UND DEREN EIGENSCHAFTEN ALS
POLYMERE REAGENZIEN**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Friedrich Wunsch
aus Zwickau

1976

SYNTHESE VON POLYMEREN MIT 1-CHLORBENZOTRIAZOL
EINHEITEN UND DEREN EIGENSCHAFTEN ALS
POLYMERE REAGENZIEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde.

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

FRIEDRICH WUNSCH

aus Zwickau



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Kossmehl

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 12. 78

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, für den Themenvorschlag, für viele wertvolle Anregungen und für sein stets förderndes Interesse im Verlauf dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Problemstellung	9
S p e z i e l l e r T e i l		
3.	Die monomeren 1H-Benztriazole	10
3.1.	1H-Benztriazole, die zur Darstellung von C-Vinyl-1H-benztriazol geeignet sind	10
3.1.1.	Darstellung von 5(6)-(β-Hydroxyäthyl)-1H- benztriazol	12
3.1.2.	Darstellung von 5(6)-(β-Chloräthyl)-1H- benztriazol	15
3.1.3.	Versuche zur Darstellung von α-substituier- ten 5(6)-Äthyl-1H-benztriazolen	17
3.1.3.1.	Darstellung von 5(6)-Äthyl-1H-benztriazol ..	17
3.1.3.2.	Versuche zur Darstellung von 5(6)-(α-Brom- äthyl)-1H-benztriazol	18
3.1.3.3.	Darstellung von 5(6)-Acetyl-1H-benztriazol ..	19
3.1.3.4.	Versuche zur Darstellung von 5(6)-(α-Hy- droxyäthyl)-1H-benztriazol	19
3.1.4.	Darstellung von 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd	20
3.1.5.	Darstellung von B-[1H-Benztriazolyl-5(6)]- acrylsäure	22
3.1.6.	Darstellung von 5(6)-Halogen-1H-benztriazolen	23
3.1.6.1.	Darstellung von 5(6)-Chlor-1H-benztriazol ..	23
3.1.6.2.	Darstellung von 5(6)-Brom-1H-benztriazol ...	24
3.2.	Darstellung von 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol ..	24
3.2.1.	5(6)-Vinyl-1H-benztriazol aus 3,4-Diamino- styrol	24
3.2.2.	Versuche zur Darstellung von 5(6)-Vinyl-1H- benztriazol aus 1H-Benztriazol-5(6)-Derivaten	26
3.3.	Weitere 5(6)-substituierte 1H-Benztriazole .	27
3.3.1.	Darstellung von 5(6)-Phenyl-1H-benztriazol .	27
3.3.2.	Darstellung von Di- 1H-benztriazolyl-(5,5') .	28
3.3.3.	Darstellung von 5(6)-Methyl-1H-benztriazol ..	29
3.3.4.	Darstellung von 1H-Benztriazol-5(6)-sulfo- chlorid und der 1H-Benztriazol-5(6)-sulfon- säure	30

4.	Spektroskopische Charakterisierung einiger Benztriazole	32
4.1.	¹ H-NMR-Spektren von Benztriazolen	32
4.2.	Massenspektren der 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole	38
5.	Die Polymeren	48
5.1.	Polymerisation von 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol	48
5.2.	Aufbau des Benztriazolsystems an Polymeren aus p-Aminostyrol	49
5.2.1.	Aufbau des Benztriazolsystems an Poly-p-aminostyrol	50
5.2.1.1.	Polymerisation von p-Aminostyrol	51
5.2.1.2.	Aufbau des Benztriazolsystems an oligomerem p-Aminostyrol	53
5.2.2.	Aufbau des Benztriazolsystems an Copolymeren aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester	54
5.2.2.1.	Darstellung von Copolymeren aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester	56
5.2.2.2.	Darstellung von Copolymeren mit 4-Acetylamino- styrol-Einheiten	59
5.2.2.3.	Darstellung von Copolymeren mit 3-Nitro-4- acetylamino- styrol-Einheiten	61
5.2.2.4.	Darstellung eines Copolymeren mit 3-Nitro- 4-amino- styrol-Einheiten	63
5.2.2.5.	Darstellung eines Copolymeren mit 3,4-Di- amino- styrol-Einheiten	65
5.2.2.6.	Darstellung eines Copolymeren mit 1H-Benz- triazol-Einheiten	67
5.2.2.7.	Darstellung von Copolymeren mit 3-Amino-4- acetylamino- styrol-Einheiten	69
5.2.2.8.	Darstellung von Copolymeren mit 1-Acetyl- benztriazol-Einheiten	71
5.2.2.9.	Darstellung von Copolymeren mit 1H-Benz- triazol-Einheiten	71
5.3.	Aufbau des Benztriazolsystems an handels- üblichem Polyaminostyrol	75

5.4.	Umsetzung von Polystyrol mit 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid	79
6.	Polymere mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten ..	80
6.1.	Herstellung und Charakterisierung der Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten	80
6.2.	Reaktionen der Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten	83
6.2.1.	Oxidationsreaktionen	85
6.2.2.	Chlorierungsreaktionen	88
6.3.	Regenerierung der Polymeren	91
7.	Experimenteller Teil	92
8.	Zusammenfassung	118
9.	Literaturverzeichnis	122

1. Einleitung

In der präparativen organischen Chemie wird seit einigen Jahren über hochmolekulare organische Verbindungen berichtet, die bestimmte funktionelle Gruppen tragen, mit deren Hilfe man chemische Reaktionen ausführen kann. Man nennt solche makromolekulare polyfunktionelle Verbindungen "Polymere Reagenzien". Die chemischen Umsetzungen an den funktionellen Gruppen des Polymeren verlaufen im Prinzip analog zu den Umsetzungen mit den entsprechenden niedermolekularen Verbindungen, die die gleiche funktionelle Gruppe tragen.

Die klassischen Arbeiten auf diesem Gebiet unternahmen H.G. Cassidy (1) und G. Manecke (2). Sie synthetisierten die Redoxharze, bei denen sie reversibel arbeitende Redoxsysteme in polymere Ketten einbauten. Einen neueren Überblick über die polymeren Reagenzien gibt A. Patchornik (3).

Die Verwendung dieser Makromoleküle als chemische Reaktionspartner bietet oft erhebliche Vorteile: sind sie in den verwendeten Reaktionsmedien unlöslich, lassen sie sich leicht durch Filtration aus dem Reaktionsansatz entfernen. Außerdem verlaufen die Reaktionen oft spezifischer als mit den entsprechenden monomeren Verbindungen. Die Überlegenheit der Verwendung polymerer Reagenzien gegenüber der ihrer niedermolekularen Analoga ist besonders von W. Heitz und R. Michels (4) dargelegt worden.

An die polymeren Reagenzien werden aber auch Anforderungen gestellt, die sie erfüllen müssen, wenn ihre Anwendung erfolgreich sein soll. Da die Synthese makromolekularer Stoffe wesentlich aufwendiger ist als die entsprechender monomerer Verbindungen, muß das polymere Reagenz oftmals verwendbar, also regenerierbar sein. Zum anderen muß gewährleistet sein, daß die makromolekulare Verbindung chemisch stabil ist, also bei der Reaktion erhalten bleibt und nicht abgebaut wird.

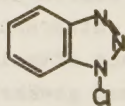
Seit langem gelangen Verbindungen, die eine Stickstoff-Halogen-Bindung enthalten, als Oxidations- und Halogenierungsmittel zur Anwendung. Es sind Verbindungen mit positivem Halogen. R. Filler (5) -1963- und F. Cordes (6) -1970- haben über diese bis zum

jetzigen Zeitpunkt bekannten Verbindungen berichtet. Danach wurden noch einige entsprechend reagierende Substanzen bekannt, 1967 das erstmals für Bromierungen eingesetzten Benzophenon-N-bromimin (7), 1968 das von C.W. Rees und R.C. Storr (8) erstmals dargestellte 1-Chlorbenztriazol und 1969 N-Halogen-1.2.4-triazol-Derivate (9).

Polymere, die eine dieser bekannten N-Halogenverbindungen als funktionelle Gruppe enthalten und damit als polymere Reagenzien dienen können, sind bisher erst wenige beschrieben worden. M. Wayman et al. (10-12) beschrieben chlorierte Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harze als Chlor austauschende Harze. M. Okawara et al. (13), Y. Yanagisawa et al. (14) und C. Yaroslavsky et al. (15) synthetisierten Polymere, die eine N-Bromsuccinimid-Struktur bzw. eine N-Chlormaleiminid-Struktur (16) enthalten und führten mit ihnen Halogenierungs- und Oxidationsreaktionen durch. W.A. Murphey (17), M. Okawara et al. (18) und N.S. Srinivasan (19) benutzten N-Halogen-benzosulfonamide und B.U. Kaczmar (20, 21) N-Bromacrylamid als oxidierende Substanzen in Polymeren.

G. Manecke und M. Stärk (22) stellten polymere Bromierungsreagenzien dar, die Benzophenon-N-bromimin-Einheiten enthalten. Ausgehend von verschiedenen Polyamiden, beschrieben C.H. Bamford et al. (23) und R.C. Schulz et al. (24-28) deren Chlorierung und Verwendung (29, 30) als polymere Reagenzien.

Als interessante Substanz erwies sich das bereits erwähnte 1-Chlorbenztriazol (8), da es eine sehr gute Verwendbarkeit als Oxidations- und Chlorierungsmittel neben einer großen che-



mischen Stabilität des Grundkörpers 1H-Benztriazol zeigt. Die Reaktionen mit 1-Chlorbenztriazol gehen nach den bisherigen Beschreibungen schnell unter milden Bedingungen und selektiv vonstatten und liefern große Ausbeuten an reinen Produkten. Polymere, die das 1-Chlorbenztriazol-System enthalten, sind bislang noch nicht beschrieben worden.

1-Chlorbenztriazol ist als sehr vielseitiges Reagenz verwendet worden. Als erstes wurden von C.W. Rees et al. (8) primäre Alkohole zu Aldehyden und sekundäre Alkohole zu Ketonen oxidiert. Diese Eigenschaft wendeten auch W.J. Ferrell (31) und J.B. Sieja (32) an. C.W. Rees (8b) oxidierte auch Hydroxylamine und Hydrazoverbindungen zu Nitroso- bzw. Azoverbindungen. Durch Dehydrogenierung gewann G. v.d. Ouweland (33) Olefine. Die Addition von 1-Chlorbenztriazol an Olefine beschrieben C.W. Rees et al. (34) und G. Garcia-Muñoz et al. (35). D. Kingsbury et al. (36), C.R. Johnson et al. (37) und P.R. Heaton et al. (38) oxidierten Sulfide zu Sulfoxiden. S. Kukulja (39) untersuchte durch 1-Chlorbenztriazol ausgelöste ringöffnende Reaktionen von Penicillinderivaten. J.R.L. Smith (40) oxidierte tert. Benzylamine zu Benzaldehyden. Chlorierungsreaktionen von Carbazolen machten P.M. Bowyer et al. (41), von Sulfoxiden M. Cinquini et al. (42, 43), von Sulfinamiden E.U. Jonsson et al. (44) und F. Wudl et al. (45). Chlorierungen des Indols in Indolalkaloiden führten H. Oelschläger et al. (46) und K.V. Lichman (47) durch. Durch seine problemlose Darstellbarkeit und die Vielzahl der mit ihm durchführbaren Reaktionen zeichnet sich das 1-Chlorbenztriazol vor den meisten anderen N-Chlor-Verbindungen aus.

2. Problemstellung

Als Ziel für die vorliegende Arbeit wurde die Aufgabe gestellt, ein Polymeres zu synthetisieren, das als reaktives Zentrum den Baustein 1H-Benztriazol enthalten sollte. Von einem solchen Polymeren konnte man sich eine gute Verwendbarkeit als Oxidations- und Chlorierungsmittel versprechen, wenn es zusätzlich alle Vorzüge der anfangs kurz skizzierten polymeren Reagenzien aufweisen sollte. Das Harz sollte besonders chemisch stabil gegen organische und anorganische Lösungsmittel sein, vor allem auch gegen die dem 1-Chlorbenztriazol innewohnende Oxidationskraft. Es sollte regenerierbar sein, d.h. mehrfach mit aktivem

Chlor beladen werden können. Die Reaktionsfähigkeit eines solchen Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten sollte im Hinblick auf ihre Oxidations- und Chlorierungsfähigkeiten untersucht und mit den entsprechenden Eigenschaften des monomeren 1-Chlorbenztriazols verglichen werden. Aufgrund der geforderten chemischen Stabilität kam für das Polymere eine Struktur mit einer C-C-Kette als Matrix infrage. Es sollte daher als erstes ein bisher noch nicht beschriebenes C-Vinyl-1H-benztriazol synthetisiert und auf seine Polymerisationsfähigkeit hin untersucht werden.

Als zweites sollte versucht werden, das 1-Chlorbenztriazol-System durch polymeranaloge Reaktionen an geeigneten Ausgangspolymeren aufzubauen.

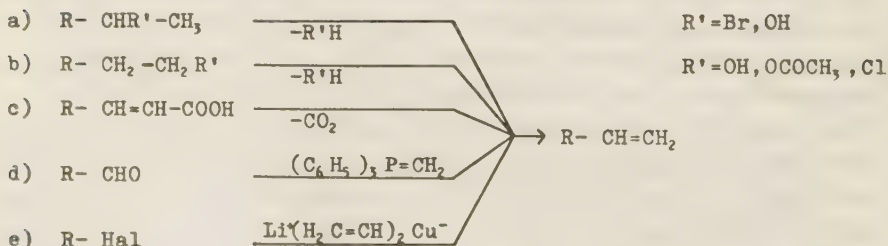
Spezieller Teil

3. Die monomeren 1H-Benztriazole

3.1. 1H-Benztriazole, die zur Darstellung von C-Vinyl-1H-benztriazol geeignet sind.

Es sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, die zur Darstellung einer Vinylgruppe in einem Molekül führen können. Von den Mög-

R= 1H-Benztriazolyl-(5)-



lichkeiten der Abspaltung einer Neutralmolekel aus einem geeig-

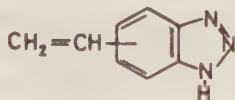
neten Molekül wurden hier die unter a)-c) aufgeführten vorgenommen.

Weiterhin wurde die Darstellung der Vinylverbindung durch Umsetzung des Aldehyds in einer Wittig-Reaktion d) und durch die Reaktion des Halogenderivates mit Kupfervinyllithium nach O.P. Vig (48) versucht.

Im Gegensatz zu diesen Reaktionen kann eine vorgegebene Vinylverbindung auch durch Umsetzung an ihrem Substituenten in die gewünschte Vinylverbindung überführt werden.

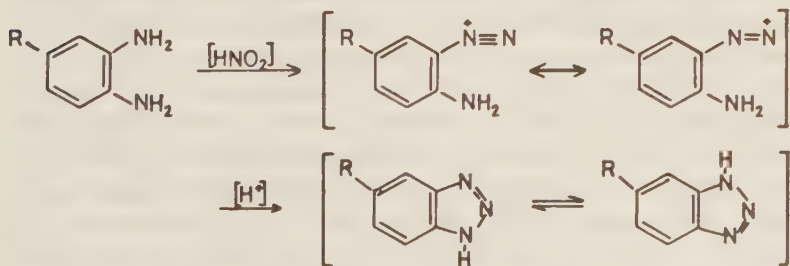
Ob die Reaktionen a)-e) ablaufen konnten, hing weitgehend von der Natur und dem Einfluß des Benztriazol-Restes ab. Ebenso war eine erfolgreiche Darstellung und Isolierung der Vinylverbindung auch davon abhängig, welche chemische und thermische Stabilität diese selbst besitzt.

In dieser Arbeit wurde ein C-Vinyl-1H-benztriazol angestrebt.



Die Stellung des Vinylsubstituenten in 4(7)- oder 5(6)-Position war zunächst nicht von Belang.

Bei der Darstellung des 1H-Benztriazols und der C-substituierten 1H-Benztriazole der Typen a)-e) (S. 10) geht man üblicherweise von entsprechend substituierten o-Phenylendiaminen aus. Diese werden mit salpetriger Säure diazotiert und ergeben dabei im sauren Medium im allgemeinen umgehend eine Ringschlußreaktion, eine intramolekulare Azokupplung zum Benztriazol.



Inwieweit die Ringschlußreaktion stattfinden kann, hängt von der Stabilität der Diazonium-Form ab. Ist diese durch den Einfluß des Substituenten R stark herabgesetzt, läuft die zur intramolekularen Azokupplung konkurrierende Reaktion, die Stickstoffabspaltung, bevorzugt ab. Zur Verfügung stehende nucleophile Teilchen (OH^- im wäßrigen Medium) substituieren darauf das Phenylkation. Bei dem unsubstituierten o-Phenylendiamin und den meisten seiner Derivate in 4-Position verläuft die Ringschlußreaktion schneller als die N_2 -Abspaltung. Nur bei Alkylderivaten ändert sich dieses Verhältnis (vgl. 3.1.3.1. und 3.1.10.).

Andere Methoden zur Darstellung von 1H-Benztriazolen, wie die alkalische Kondensation von 2-Nitrophenylhydrazinen und Umsetzung des entstandenen 1-Hydroxybenztriazols mit Jodwasserstoff im Rohr (49) oder CO-Eliminierung aus Derivaten des Benzo-1.2.4-triazin-3(2H)-on's (50) kamen hier nicht in Betracht.

In Tabelle I sind schematisch die Reaktionen und die Zwischenverbindungen angeführt, über die die 5(6)-Derivate des 1H-Benztriazols synthetisiert wurden. In den nächsten Abschnitten (3.1.1. - 3.1.6.) werden sie im einzelnen besprochen.

3.1.1. Darstellung von 5(6)-(β-Hydroxyäthyl)-1H-benztriazol

Zur Synthese von 5(6)-(β-Hydroxyäthyl)-1H-benztriazol, 1.7., ging man zweckmäßigerweise von Essigsäure-(β-phenyläthyl)-ester, 1.0., aus, der in leicht abgewandelter Form nach E. Ferber (51) und H.M. Woodburn (52) nitriert wurde: Rauchende Salpetersäure wurde bei unter -10°C zum Ester zugetropft, da bei umgekehrtem Vorgehen oft andere Nitrierungsprodukte entstanden. Nach der Aufarbeitung wurde die Esterspaltung nach (51) mit Methanol, das 2 % HCl-Gas enthielt, vorgenommen. Die Isomerentrennung des 2- und 4-Nitrophenäthylalkohols wurde so erreicht, daß bei -20°C der gewünschte β-(4-Nitrophenyl)-äthylalkohol, 1.1.1., ausgefroren, abgesaugt und aus verdünntem Äthanol umkristallisiert wurde. Die Reduktion der Nitrogruppe gelang gut nach E. Ferber (51) mit Zn/CaCl_2 in siedendem Wasser oder mit SnCl_2/HCl (52). Zur weiteren Nitrierung mußte die OH-Gruppe

Tabelle I (Forts.):

Weg A:	$\xrightarrow{-\text{COCH}_3}$		$\xrightarrow{\text{Red.}}$		$\xrightarrow{\text{HNO}_2}$	
		1.5.: R = -CH₂ CH₂ OH 2.5.: R = -CH₂ CH₂ Cl 3.5.: R = -CH₂ CH₃ 4.5.: R = -COCH₃ 5.5.: R = -CHO 6.5.: R = -CH=CH-COOH 8.5.: R = -Br 9.5.: R = -C₆H₅ 14.5.: R = -CH=CH₂		1.6.: R = -CH₂ CH₂ OH 3.6.: R = -CH₂ CH₃ 4.6.: R = -COCH₃ 6.6.: R = -CH=CH-COOH 8.6.: R = -Br 9.6.: R = -C₆H₅ 13.6.: R = -CH₃ 14.6.: R = -CH=CH₂		1.7.: R = -CH₂ CH₂ OH 2.7.: R = -CH₂ CH₂ Cl 3.7.: R = -CH₂ CH₃ 4.7.: R = -COCH₃ 5.7.: R = -CHO 6.7.: R = -CH=CH-COOH 7.7.: R = -Cl 8.7.: R = -Br 9.7.: R = -C₆H₅ 10.7.: R = -Br. 11.7.: R = -SO₂ Cl 12.7.: R = -SO₃ H 13.7.: R = -CH₃ 14.7.: R = -CH=CH₂
Weg B:	$\xrightarrow{\text{Red.}}$		$\xrightarrow{\text{HNO}_2}$		$\xrightarrow{-\text{COCH}_3}$	
		2.8.: R = -CH₂ CH₂ Cl 3.8.: R = -CH₂ CH₃ 4.8.: R = -COCH₃ 5.8.: R = -CH(CH₃ COO)₂ 6.8.: R = -CH=CH-COOH 13.8.: R = -CH₃				

in der Literatur
noch nicht beschrieben

* in der Literatur
noch nicht beschrieben

verestert und die NH_2 -Gruppe substituiert werden. Das geschah entweder mit Ameisensäure (53) oder mit Acetanhydrid (54). Das β -(4-Formamidophenyl)-äthylformiat, 1.3.1., wurde nach (53) mit rauchender Salpetersäure zum β -(3-Nitro-4-formamidophenyl)-äthylformiat, 1.4.1., und das β -(4-Acetylaminophenyl)-äthylacetat, 1.3., nach (54) zum β -(3-Nitro-4-acetylaminophenyl)-äthylacetat, 1.4., nitriert. Mit Salzsäure oder Natronlauge konnte aus diesen Verbindungen das β -(3-Nitro-4-aminophenyl)-äthanol, 1.5., dargestellt werden. Die Reduktion zum β -(3.4-Diaminophenyl)-äthanol, 1.6., erfolgte am günstigsten mit Zinn(II)chlorid in Salzsäure, da sie wesentlich bessere Ausbeuten als die mit Wasserstoff und Palladium/Aktivkohle (53) lieferte.

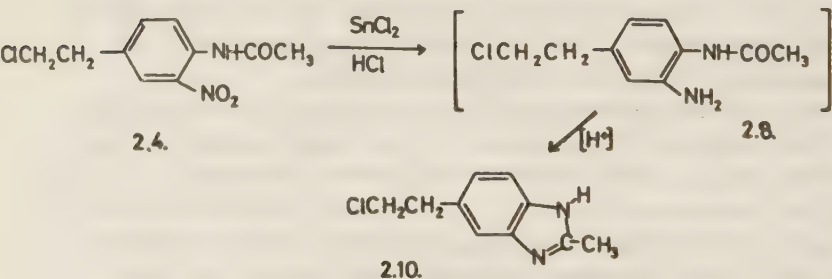
Aus dem β -(3.4-Diaminophenyl)-äthanol, 1.6., konnte in einfacher Weise durch Diazotierung mit Nitrit und intramolekularer Azokupplung in 30 %iger Essigsäure quantitativ das bisher noch nicht beschriebene 5(6)-(β -Hydroxyäthyl)-1H-benzotriazol, 1.7., erhalten werden. Es bestand aus farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt $F\ 134/5^\circ\text{C}$, deren Elementaranalyse, ^1H -NMR- und MS-Spektren seine Struktur belegten.

1.7. ließ sich mit Acetanhydrid und Acetylchlorid zum 1-Acetyl-5(6)-(β -acetoxyäthyl)-benzotriazol, 1.9., acetylieren, das aus Äthanol/Ligroin in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt $F\ 79/80^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung) kristallisierte. Sein IR-Spektrum zeigte zwei etwas verschiedene CO-Schwingungen bei 1730 und 1738 cm^{-1} für die N-CO- und -O-CO-Anordnungen, seine ^1H -NMR- und MS-Spektren belegten die angenommene Struktur (exp. Teil).

3.1.2. Darstellung von 5(6)-(β -Chloräthyl)-1H-benzotriazol

Die Synthese des 5(6)-(β -Chloräthyl)-1H-benzotriazols, 2.7., begann mit der Darstellung des β -(4-Nitrophenyl)-äthylchlorids, 2.1., über das β -Phenyläthylchlorid, 2.0., aus β -Phenyläthylalkohol nach M.H. Beeby (55) durch dessen Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und anschließender Nitrierung. Die Reduktion der Nitrogruppe zum β -(4-Aminophenyl)-äthylchlorid, 2.2., analog 1.2. mit SnCl_2/HCl verlief glatt. Durch Acetylierung und

anschließende Nitrierung mit Diacetylorthosalpetersäure in Acetanhydrid erhielt man die erstmals 1974 von B. Carnmalm (56) beschriebenen Verbindungen β -(4-Acetylaminophenyl)-äthylchlorid, 2.3., und β -(3-Nitro-4-acetylaminophenyl)-äthylchlorid, 2.4. Während der nächste Reaktionsschritt, die Entacetylierung zu β -(3-Nitro-4-aminophenyl)-äthylchlorid, 2.5., (56) mit konz. Salzsäure einwandfrei gelang, verlief die anschließende Reduktion mit Dithionit im alkalischen Medium zum unbekannten β -(3.4-Diaminophenyl)-äthylchlorid nicht eindeutig. Deshalb wurde die Verbindung, 2.4., mit Dithionit in ammoniakalischer Lösung zum noch nicht beschriebenen β -(3-Amino-4-acetyl-amino)-äthylchlorid, 2.8., reduziert. Wurde diese Reduktion in konz. Salzsäure mit Zinn(II)chlorid unter Kühlung vorgenommen, so entstand unter Wasserabspaltung sofort das bisher noch nicht beschriebene 2-Methyl-5-(β -chloräthyl)-benzimidazol, 2.10. Es konnte aus



verd. Äthanol oder Benzol umkristallisiert werden (P 167/8°C), war analysenrein und zeigte $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Spektren, die mit der angenommenen Struktur übereinstimmten (exp. Teil).

Das β -(3-Amino-4-acetyl-amino)-äthylchlorid, 2.8., konnte in glatter Reaktion in 25 %iger Essigsäure mit Nitrit zum 1-Acetyl-5-(β -chloräthyl)-benzotriazol, 2.9., umgesetzt werden. Mit 5 %iger Natronlauge konnte in der Wärme die Acetylgruppe abgespalten und das 5(6)-(β -Chloräthyl)-1H-benzotriazol, 2.7., erhalten werden. Diese beiden neuen Benzotriazolderivate, 2.9. und 2.7. wurden mit analytischen und spektroskopischen Methoden eindeutig in ihrer Struktur bestätigt (Abschn. 4).

3.1.3. Versuche zur Darstellung von α -substituierten 5(6)-Äthyl-1H-benzotriazolen

3.1.3.1. Darstellung von 5(6)-Äthyl-1H-benzotriazol

Das 5(6)-Äthyl-1H-benzotriazol ist bisher nur zweimal in der Patentliteratur erwähnt worden (57, 58). Es wurde in 42 %iger Ausbeute durch Umsetzung von 3.4-Diaminoäthylbenzol mit salpetriger Säure erhalten. Als geeignetster Syntheseweg hat sich hier folgender ergeben: Man ging vom p-Äthylanilin aus, acetylierte es mit Acetanhydrid in Benzol zum p-Acetylaminoäthylbenzol, 3.3., nitrierte es durch Zugabe von Salpetersäure (d 1.45) in Acetanhydrid (60, 61) bei 20°C - Eintragen der Substanz in rauch. Salpetersäure (59) lieferte andere Nitrierungsprodukte - zum 3-Nitro-4-acetylamino-äthylbenzol, 3.4. Von diesem spaltete man die Acetylgruppe mit konz. Salzsäure in der Hitze (60) ab und erhielt 3-Nitro-4-amino-äthylbenzol, 3.5. Die Reduktion der Nitrogruppe zum 3.4-Diamino-äthylbenzol, 3.6., gelang gut mit Wasserstoff an Palladium/Aktivkohle in Methanol (61).

In der Literatur (57) wurde festgestellt, daß bei der Diazotierung mit salpetriger Säure von 1-Alkyl-3.4-diamino-benzolen die intramolekulare Azokupplung nur unvollständig erfolgte. Je länger die C-Kette des Alkylrestes war, desto besser ging diese Ringschlußreaktion: bei einer $C_{12}H_{25}$ -Kette mit 81 %, bei C_6H_5 - mit 65 % und bei C_2H_5 - mit 42 %. Eigene Versuche haben ergeben, daß diese Reaktion beim Äthyl-Substituenten mit 34 % und beim Methyl-Substituenten mit 15 - 20 % ablief.

Eine Erklärung für den Verlauf dieser Erscheinung dürfte sein, daß die Methylgruppe die stärkste Elektronendonator-Fähigkeit der Alkyl-Reste besitzt und daß dadurch die Stabilisierung des Diazonium-Kations durch π -Elektronendelokalisation am wenigsten eintreten kann. So wird die Konkurrenzreaktion zur intramolekularen Azokupplung, die N_2 -Abspaltung aus der 4-Position zur Alkylgruppe, mit abnehmender Kettenlänge des Alkylrestes immer leichter möglich und tritt immer mehr in Erscheinung.

Es wurde deshalb ein etwas anderer Weg zur Gewinnung des 5(6)-

Äthyl-1H-benztriazols eingeschlagen. Ausgehend von 3-Nitro-4-acetylamino-äthylbenzol, 3.4., gelangte man durch Reduktion mit Wasserstoff an Palladium/Aktivkohle in 88 %iger Ausbeute zu dem noch unbekannten 3-Amino-4-acetylamino-äthylbenzol, 3.8. Dieses konnte mit Nitrit in verd. Essigsäure zum neuen 1-Acetyl-5-äthyl-benztriazol, 3.9., in 88 %iger Ausbeute umgesetzt werden. Beide Verbindungen, 3.8., und 3.9. wurden durch quantitative Analyse, ¹H-NMR- und MS-Spektren (s.u.) eindeutig beschrieben. Vom 1-Acetyl-5-äthyl-benztriazol, 3.9., gelangte man in quantitativer Ausbeute mit Schwefelsäure in Äthanol zum 5(6)-Äthyl-1H-benztriazol, 3.7.

3.1.3.2. Versuche zur Darstellung von 5(6)-(α-Bromäthyl)-1H-benztriazol

Die Bromierung von 5(6)-Äthyl-1H-benztriazol mit N-Bromsuccinimid in trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit AIBN als Initiator in der Siedehitze verlief nicht in der erwarteten Weise zur α-Bromäthyl-Verbindung. Das in CCl₄ unlösliche Reaktionsgemisch zeigte sowohl im Dünnschichtchromatogramm wie auch im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Produkte. Das Massenspektrum zeigte, daß zumindest ein Teil der Substanz dibromiert worden war und offenbar auch Kernbromierung stattgefunden hatte. Aus diesen Gründen wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

Eine zweite Möglichkeit, zum 5(6)-(α-Bromäthyl)-1H-benztriazol zu gelangen, bestand darin, das von G. Manecke und U. Rotter (62) beschriebene 4-Acetylamino-3-nitro-(α-bromäthyl)-benzol weiter umzusetzen. Bei der Entacetylierung mit verd. Natronlauge in der Wärme entstanden mindestens vier Produkte, die nicht zu trennen waren. Mit Schwefelsäure in wäßrigem Äthanol oder mit halbkonz. Salzsäure wurden bei der versuchten Entacetylierung ebenfalls Substanzgemische erhalten. Die α-Bromäthyl-Gruppe wurde stets angegriffen. Bei dem Versuch, am 4-Acetylamino-3-nitro-(α-bromäthyl)-benzol die NO₂-Gruppe mit Wasserstoff katalytisch oder mit Dithionit zu reduzieren, entstanden ebenfalls mehrere nicht trennbare Produkte.

3.1.3.3. Darstellung von 5(6)-Acetyl-1H-benztriazol

Versuchte man, das 1H-Benztriazol oder das 1-Acetylbenztriazol mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts zu acetylieren, so stellte man fest, daß auch bei unterschiedlichsten Bedingungen keine Reaktion stattfand. Zur Acetylierung wurde mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff gearbeitet, auch mit Bortrifluorid in Eisessig. In allen Fällen wurde reines 1H-Benztriazol wiedergewonnen.

5(6)-Acetyl-1H-benztriazol wurde erstmals von W. Borsche (63) beschrieben, der es mit salpetriger Säure aus 3,4-Diaminoacetophenon erhielt. Hier wurde es folgendermaßen hergestellt: p-Aminoacetphenon, 4.2., wurde nach (64) mit Acetylchlorid zum p-Acetylaminoacetophenon, 4.3., acetyliert und in Acetanhydrid mit Salpetersäure zum 3-Nitro-4-acetylaminoacetophenon, 4.4., (65) nitriert. Mit Salzsäure spaltete man die Acetylgruppe ab und erhielt 3-Nitro-4-aminoacetophenon, 4.5., (65), das man mit Dithionit in Äthanol/Wasser zu 3,4-Diaminoacetophenon, 4.6., (63) reduzieren konnte. In 30 %iger Essigsäure bildete sich aus 4.6. mit Nitrit das 5(6)-Acetyl-1H-benztriazol, 4.7. Ein zweiter Weg zur Darstellung von 4.7. führte über das neue 3-Amino-4-acetylaminoacetophenon, 4.8., das man durch Reduktion der Nitrogruppe von 4.4. mit Dithionit in ammoniakalischer Lösung erhielt. Wurde dieses 4.8. in essigsaurer Lösung diazotiert, so trat sofortiger Ringschluß zum neuen 1,5-Diacetylbenztriazol, 4.9., ein. Mit Schwefelsäure in Äthanol/Wasser konnte die 1-Acetylgruppe leicht abgespalten werden, wobei 4.7. resultierte. Die Verbindungen 4.8. und 4.9. zeigten typische Massen- und ¹H-NMR-Spektren, die die Strukturen bestätigten (exp. Teil).

3.1.3.4. Versuche zur Darstellung von 5(6)-(α-Hydroxyäthyl)-1H-benztriazol

Es wurde versucht, die Ketogruppe des 5(6)-Acetyl-1H-benztriazols, 4.7., zur -CH(OH)-Gruppe zu reduzieren. Dazu wurden die Methoden mit Natriumtetrafluorborat in Äthanol/Wasser oder Dioxan/

Wasser jeweils im alkalischen Medium, Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und mit Natrium in Äthanol angewandt. Die stets öligen Reaktionsprodukte wurden dünnschichtchromatographisch untersucht. Sie enthielten stets überwiegend Ausgangsprodukt und mehrere neue Produkte zu sehr kleinen Anteilen, die nicht isoliert und untersucht wurden.

3.1.4. Darstellung von 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd

Eine direkte Formylierung des Benztriazols nach Vilsmeier mit N-Methylformanilid oder N,N-Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid gelang unter verschiedenen Bedingungen nicht. Das Benztriazol erwies sich auch hier - wie bereits gegenüber der Friedel-Crafts-Acylierung - als nicht reaktionsfähig.

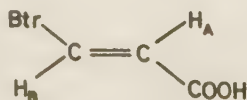
Es wurde daher folgender Syntheseweg eingeschlagen, um zu dem noch nicht beschriebenen 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd zu gelangen: p-Acetylaminobenzaldehyd, 5.3., wurde in Acetanhydrid mit Diacetylorthosalpetersäure bei 40-50°C nach (66) zum 3-Nitro-4-acetylamo-benzylidendiacetat, 5.4., nitriert. Mit konz. Salzsäure in der Wärme konnte der freie 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd, 5.5., dargestellt werden. Der bei einer anschließenden Reduktion nur der NO₂-Gruppe entstehende Aldehyd unterlag wie der 4-Amino-benzaldehyd sofort der Polykondensation und konnte daher nicht als Zwischenstufe Verwendung finden. Deshalb wurde die NO₂-Gruppe in 5.4. katalytisch mit Wasserstoff und Palladium reduziert und so das neue 3-Amino-4-acetylamo-benzylidendiacetat, 5.8., erhalten (Bild I). Es bestand aus leicht gelblichen Kristallen vom Zersetzungspunkt 142/3°C, die in 50 %iger Essigsäure mit Nitrit diazotiert wurden und gleichzeitig intramolekulare Azokupplung eingingen. Hierbei entstand in 80 %iger Ausbeute das 1-Acetyl-benztriazol-5-aldehyd-diacetat, 5.9. Es war farblos, leicht zersetzlich und schmolz unter Zersetzung bei 121/2°C. Behandelte man das Diacetat 5.9. in 50 %igem Äthanol mit Schwefelsäure in der Wärme, so erhielt man in 90 %iger Ausbeute den 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd, 5.7. Aus verd. Äthanol umkristallisiert, fiel er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177/8°C aus. Neben den übereinstimmenden quan-

titativen Zusammensetzungen der Verbindungen 5.8., 5.9. und 5.7. mit den berechneten Werten, stimmten auch die jeweiligen Massen- und Protonenresonanzspektren mit den angenommenen Strukturen überein (exp. Teil).

3.1.5. Darstellung von B-[1H-Benztriazolyl-5(6)]-acrylsäure (vgl. Bild I, S.21)

Die B-[1H-Benztriazolyl-5(6)]-acrylsäure, 6.7., ist bislang noch nicht beschrieben worden. Das zu ihrer Synthetisierung auf dem 1. Wege (Bild I) notwendige Vorprodukt, die 3.4-Diaminozimtsäure, 6.6., ist nach S. Gabriel und M. Herzberg (67) aus der 3-Nitro-4-amino-zimtsäure, 6.5., durch Reduktion der Nitrogruppe mit Zinn(II)oxid in alkalischer Lösung oder nach G. Manecke und U. Rotter (68) mit Dithionit in alkalischer Lösung erhältlich. 6.5. wurde nach K. Ganapati (69) aus dem 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd, 5.5., durch Kondensation mit Malonsäure in Pyridin gewonnen.

Ein 2. Weg (Bild I) zur Darstellung der Verbindung 6.7. führte über die Kondensation des neu erhaltenen 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyds, 5.7., mit Malonsäure unter gleichzeitiger Decarboxylierung in Pyridin. 6.7. war eine in Äther, Aceton, Methanol, Chloroform und Benzol unlösliche, nur in DMSO lösliche Substanz, die aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert werden konnte. Daraus fiel sie als farbloses feinkristallines Monohydrat an, das bei 80°C im Vakuum entwässert werden konnte. Die Säure sublimierte ab 195°C und schmolz bei 275°C. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆) war zu entnehmen, daß die Säure in trans-Form vorlag.



Das Resonanzsignal des Protons H_A kommt bei δ = 6.72 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von J=16Hz, während das Signal des Protons H_B als Dublett bei δ=7.87 ppm mit J=16Hz kommt. Bei einer cis-Form wäre die Kopplungskonstante nur etwa halb so

groß. Auch die chemischen Verschiebungen der Signale zeigten für H_A und H_B die trans-Form an, da in der cis-Form die Signale nach höherem Feld verschoben sein müßten. Der Vergleich der gefundenen δ -Werte mit den abgeschätzten Werten [ppm] machte das deutlich:

	cis-F. abgesch.	trans-F. abgesch.	gef.
H_A	5.98	6.41	6.72
H_B	6.95	7.61	7.87

Das IR-Spektrum zeigte ebenfalls eindeutig die trans-Stellung der H-Atome bei 955 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} .

Ein 3. Weg (Bild I) der Synthese der β -[1H-Benztriazolyl-5(6)]-acrylsäure, 6.7., nahm seinen Ausgang von der 3-Nitro-4-aminozimtsäure, 6.5., die mit Acetanhydrid zur 3-Nitro-4-acetylaminozimtsäure, 6.4., (67) N-acetyliert wurde. Die folgende Reduktion der Nitrogruppe zur noch nicht beschriebenen 3-Amino-4-acetylaminozimtsäure, 6.8., erfolgte mit Dithionit in alkalischer Lösung. 6.8. reagierte mit salpetriger Säure zur ebenfalls neuen β -[1-Acetylbenztriazolyl-(5)]-acrylsäure, 6.9., aus der mit 5 %iger NaOH die Acetylgruppe abgespalten wurde und 6.7 erhältlich war.

Das Amin 6.8. ließ sich, da es leicht in Wasser, nicht aber in Äther und Chloroform löslich war, nur sehr schwer isolieren. Es wurde daher in Lösung weiterverarbeitet.

Alle Verbindungen, die hier synthetisiert wurden, sind nach den üblichen Methoden (Elementaranalyse, MS- und ^1H -NMR-Spektren) einwandfrei charakterisiert worden (experim. Teil).

3.1.6. Darstellung von 5(6)-Halogen-1H-benztriazolen

Die 5(6)-Halogenbenztriazole wurden deshalb hergestellt, um an ihnen einen direkten Halogen-Vinyl-Austausch mit Lithiumvinylkupfer nach O.P. Vig (48) zu versuchen.

3.1.6.1. Darstellung von 5(6)-Chlor-1H-benztriazol

Das 5(6)-Chlor-1H-benztriazol, 7.7., ist erstmals von F. Ullmann und F. Mauthner (70) beschrieben worden und wurde wie dort aus

4-Chlor-o-phenylendiamin in essigsaurer Lösung mit Nitrit in glatt verlaufender Reaktion dargestellt.

3.1.6.2. Darstellung von 5(6)-Brom-1H-benztriazol

Das 5(6)-Brom-1H-benztriazol, 8.7., wurde zum ersten Male von Th. Zincke und H. Arzberger (71) aus dem 1-Acetyl-5-brombenztriazol dargestellt. Hier wurde folgender Syntheseweg beschriftet: aus Acetanilid und Brom wurde 4-Bromacetanilid 8.3. nach K. Fries (72) hergestellt. Die Nitrierung zum 2-Nitro-4-brom-acetanilid, 8.4., wurde in Acetanhydrid mit Salpetersäure bei 25-30°C durchgeführt, die nachfolgende Entacetylierung zum 2-Nitro-4-brom-anilin, 8.5., mit Claisens Alkali (wäßrige methanolische KOH). Die Reduzierung der Nitrogruppe erfolgte mit Zinn(II)chlorid in Salzsäure (73), wobei das 4-Brom-o-phenylendiamin, 8.6., gebildet wurde. Die anschließende Reaktion mit salpetriger Säure lieferte das 5(6)-Brom-1H-benztriazol, 8.7., in 85 %iger Ausbeute. Mit spektroskopischen Analysen wurde der Syntheseweg verfolgt und gesichert (exp. Teil).

3.2. Darstellung von 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol

Zur Synthese des 5(6)-Vinyl-1H-benztriazols boten sich im Prinzip zwei Wege an. Der erste war, das 3,4-Diaminostyrol in saurer Lösung mit Nitrit umzusetzen, wobei erwartet wurde, daß der Diazoniumsalzbildung sofort eine intramolekulare Diazokupplung folgte. Der zweite Weg (s.S. 10 a - e) führte über geeignete 5(6)-Derivate des Benztriazols, deren Substituenten zur Vinylverbindung umgesetzt werden sollten.

3.2.1. 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol aus 3,4-Diaminostyrol

Das für den ersten skizzierten Syntheseweg benötigte 3,4-Diaminostyrol, 14.6., konnte in reiner Form, aber recht geringen Ausbeuten nach G. Manecke und U. Rotter (68) durch Decarboxylierung der 3-Nitro-4-amino-zimtsäure, 6.5., über das 3-Nitro-4-amino-styrol, 14.5., und dessen Reduktion mit Dithionit dargestellt wer-

den.

Bei der Umsetzung des 3,4-Diaminostyrols, 14.6., in 30 %iger Essigsäure bei 0°C mit Nitrit - Bedingungen, bei denen die meisten 1H-Benztriazole gewonnen werden konnten - wurde stets ein bräunliches Produkt erhalten, das bei etwa 247-250°C schmolz. Es war in warmem DMSO löslich und mit Wasser wieder ausfällbar. Aus seinem Massenspektrum war ersichtlich, daß offenbar ein oligomeres Produkt vorlag. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob bei der Behandlung von 3,4-Diaminostyrol mit Nitrit unter diesen Bedingungen ausschließlich das Benztriazolsystem entstand und gleichzeitig nur die Vinylgruppe polymerisierte oder ob eventuell auch eine Diazoniumgruppe an einer Polyreaktion beteiligt war. Der analytisch ermittelte Stickstoffwert dieser Produkte lag bei 27 %, während der berechnete für das Benztriazol-System 28.96 % beträgt.

Wurden die Reaktionsbedingungen variiert, so konnte das 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol, 14.7., in bis zu 25 %iger Ausbeute erhalten werden, wenn man in sehr großer Verdünnung und äußerst geringer H⁺-Ionenkonzentration arbeitete. (Die geringe Ausbeute ist wahrscheinlich mit einer gewissen Löslichkeit von 14.7. in Wasser zu erklären.) So wurden bei 0°C 1 g 3,4-Diaminostyrol in 80 ml Wasser und 3 ml Eisessig mit Nitrit behandelt. Hierbei schied sich ein gelbliches amorphes Produkt ab, das dünn-schichtchromatographisch (Benzol + 2 % Methanol) einheitlich war. Sein Schmelzpunkt war nur ungenau zu ermitteln, da sich die Substanz ab 170°C veränderte, wobei entweder Zersetzung oder Polymerisation eintrat. 14.7. war in Wasser, Äthanol, Benzol und Essigsäure unlöslich, in verd. Alkalien und DMSO jedoch löslich. Das IR-Spektrum zeigte im Bereich 2500-3300 cm⁻¹ eine große Anzahl von Banden, die von den verschiedenen NH-Valenzen, die durch das bewegliche H-Atom am Triazolring hervorgerufen werden, herrührten. Bei 995 und 910 cm⁻¹ waren die olefinischen Kipp-schwingungen der Vinylgruppe zu sehen.

Das ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆) zeigte bei δ=5.34 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von J=11Hz für das cis-ständige Proton, ein Dublett bei δ=5.93 ppm mit J=18Hz für das trans-ständige Proton zum Ring und ein doppeltes Dublett bei δ=6.92 ppm für das dem Aromaten benachbarte Proton der Vinylgruppe.

Die drei Aromatenprotonen in den Positionen 4 ($\delta = 7,96$ ppm, d), 6 ($\delta = 7,66$ ppm, d) und 7 ($\delta = 7,94$ ppm, d) zeigten die für diese Substitution typische Aufspaltung und Lage (vgl. Abschn. 4.1.). Das Massenspektrum wird im Abschn. 4.2., S. 38 ff diskutiert.

3.2.2. Versuche zur Darstellung von 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol aus 1H-Benztriazol-5(6)-Derivaten

Da bei der in 3.2.1. beschriebenen Synthese des 5(6)-Vinyl-1H-benztriazols, 14.7., Reaktionsschritte mit sehr geringer Ausbeute auftraten (6.5. $\rightarrow$ 14.5. mit 26 %, 14.5. $\rightarrow$ 14.6. mit 60 %, 14.6. $\rightarrow$ 14.7. mit max. 25 %), sollte versucht werden, aus anderen 5(6)-Derivaten des 1H-Benztriazols das 5(6)-Vinyl-Derivat durch geeignete Umsetzungen herzustellen.

Bei allen durchgeführten Reaktionen dieser Art zeigte sich, daß entweder die Substituenten nicht reaktionsfähig genug waren, was auf den Einfluß des Benztriazol-Restes zurückgeführt werden mußte, daß Reaktionsgemische anfielen, die aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften ihrer Komponenten nicht getrennt werden konnten oder daß die Reaktionsprodukte sofort weiter zu oligomeren Verbindungen reagierten. Hierbei waren die hohen benötigten Reaktionstemperaturen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ionen den Polymerisationsvorgängen besonders förderlich.

Es wurde festgestellt, daß das 1H-Benztriazol am Benzolring nur äußerst geringe Reaktivität in bezug auf elektrophile Substitutionsreaktionen zeigt. Bereits W. Borsche und J. Barthenheier (63) konnten eine Friedel-Crafts-Acylierung am Benztriazol nicht durchführen. Ebenso wurde festgestellt, daß an Substituenten in 5(6)-Position am 1H-Benztriazol, besonders an dem Ring direkt benachbarten Atomen, keine chemischen Reaktionen durchgeführt werden können (Ausnahme 5.7. $\rightarrow$ 6.7. Bild I, S. 21).

So ergab das 5(6)-Brom- und das 5(6)-Chlor-1H-benztriazol nicht die von O.P. Vig (48) beschriebene Reaktion mit Lithiumvinylkupfer, $\text{Li}^+(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Cu}^-$, bei der das aktivierte Halogen direkt durch eine Vinylgruppe ersetzt werden sollte.

Der 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd, 5.7., reagierte nicht mit Triphenylphosphinmethylen (Wittig-Reaktion), das aus Triphenyl-

methylphosphoniumbromid mit Methylat oder mit dem Methylsulfinylcarbonion als Basen hergestellt wurde.

Auch die Dehydratisierung des 5(6)-(β-Hydroxyäthyl)-1H-benzotriazols, 1.7., mit Alkalihydroxid und die Essigsäureabspaltung aus 1.9. bei 250°C in einer Sublimationsapparatur führten nicht zu der gewünschten Vinylverbindung.

Verfuhr man bei der HCl-Abspaltung aus 5(6)-(β-Chloräthyl)-1H-benzotriazol, 2.7., mit Kalium-t.-butylat analog C.G. Overberger (53), der aus der entsprechenden Chlorverbindung das 5(6)-Vinylbenzimidazol zu 0-67 % erhalten hatte, so gewann man bei Temperaturen bis 350°C das Ausgangsprodukt zurück und bei höheren Temperaturen ein Gemisch aus Ausgangsverbindung und höhermolekularen Anteilen.

Die Decarboxylierung der Säuren 6.7. und 6.9. (Bild I, S. 21), wurde mit Chinolin, Cu/Chinolin, Alkalihydroxid und konz. Schwefelsäure versucht. In den anfallenden Reaktionsgemischen konnten neben den Ausgangssubstanzen stets noch höhermolekulare Anteile festgestellt werden. Die Trennung der Reaktionsgemische bereitete große Schwierigkeiten, da die Löslichkeiten dieser 1H-Benzotriazol-Derivate -löslich in Alkalien und mäßig bis schlecht löslich in DMSO -sehr ähnlich sind.

3.3. Weitere 5(6)-substituierte 1H-Benzotriazole

3.3.1. Darstellung von 5(6)-Phenyl-1H-benzotriazol

Das 5(6)-Phenyl-1H-benzotriazol wurde deshalb synthetisiert, um an ihm die Formylierung und Acetylierung, die am Benzotriazol nicht durchführbar waren, zu versuchen.

Zum ersten Male ist das 5(6)-Phenyl-1H-benzotriazol, 9.7., von A.G. Banus (74) beschrieben worden, der es aus 3,4-Diamono-diphenyl gewann.

Folgender Syntheseweg wurde in vorliegender Arbeit eingeschlagen: 4-Aminodiphenyl wurde nach (75) mit Acetanhydrid in Benzol zum 4-Acetylamino-diphenyl, 9.3., acetyliert, anschließend nach (76) bei 70°C in Eisessig mit Diacetylorthosalpetersäure zum 3-Nitro-4-acetylamino-diphenyl, 9.4., nitriert und mit methanolischer Kalilauge zum 3-Nitro-4-amino-diphenyl, 9.5., verseift.

Die Reduktion der Nitrogruppe zum 3,4-Diaminodiphenyl, 9.6., erfolgte nach (77) mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure. 9.6. ließ sich in nahezu quantitativer Ausbeute mit Nitrit in 30 %iger Essigsäure zum 5(6)-Phenyl-1H-benztriazol, 9.7., umsetzen. Das in farblosen Blättchen (F 156/7°C) kristallisierende 9.7. war analytisch und spektroskopisch (exp. Teil) rein.

Mit Acetanhydrid und Acetylchlorid konnte 9.7. am N₁ zu 9.9. acetyliert werden. Dessen Schmelzpunkt von F 89°C ließ auf das Vorliegen eines Gemisches des 1-Acetyl-5-phenyl- und des 1-Acetyl-6-phenyl-benztriazols schließen, da ersteres nach F. Bell (78) - dargestellt aus 3-Amino-4-acetylamino-diphenyl - einen Schmelzpunkt von 130/2°C hat und das vom Autor nicht eindeutig identifizierte vermutliche 1-Acetyl-6-phenyl-benztriazol - gewonnen aus einem zu 9.9. analogen Gemisch - bei F 97°C schmelzen sollte. Das ¹H-NMR-Spektrum unterstrich diesen Befund. Die drei Protonen am Benztriazolkern 9.9. müßten bei einer einheitlichen Struktur Signale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung und ein deutliches Aufspaltungsmuster ergeben (vgl. 2.9., 3.9. usw.), was aber bei dem dargestellten 9.9. nicht der Fall war.

Das 5(6)-Phenyl-1H-benztriazol, 9.7., war der Vilsmeier-Formylierung mit Phosphoroxychlorid und N-Methylformanilid nicht zugänglich. Nach der Reaktion wurde stets nur 9.7. isoliert.

Führte man mit 9.7. eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in 1,2-Dichloräthan oder Schwefelkohlenstoff durch, so fand auch hier keine Reaktion statt. In Nitrobenzol konnte trotz eines Überschusses an Acetylchlorid und AlCl₃ nur eine teilweise N-Acetylierung festgestellt werden. Auch mit Bortrifluorid und Eisessig konnte keine Acetylierung am Phenylring erreicht werden. Offenbar ist der Phenylring durch den Benztriazolrest so deaktiviert, daß weder das Acyliumion noch der AlCl₃-Komplex elektrophil angreifen kann.

3.3.2. Darstellung von Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')]

Es sollte analog zum Benztriazol und zu 9.7. versucht werden,

das Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')], 10.7., in einer C-Position zu acetylieren. Ph. Brunner (79) synthetisierte 10.7. zum ersten Male, ohne es näher zu charakterisieren. Auch O.L. Brady (80) konnte es nicht sicher beschreiben.

Die Synthese ging vom 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenyl aus, das in ~ 20 %iger Essigsäure bei 0°C mit Natriumnitrit versetzt wurde. Das Diazoniumion ging augenblicklich die Azokupplung zum Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')], 10.7., ein. Dieses konnte aus Alkalilauge/Säure oder verd. Salzsäure umgelöst werden. Bei Trocknung im Vakuum bei 20°C behielt es ein Kristallwasser.

Das Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')], 10.7., ist eine leicht hellbraun gefärbte Substanz, die sich zwischen 340°C und 350°C ohne zu schmelzen zersetzte. Sein IR-Spektrum zeigte die typischen NH-Banden im Bereich 2700-3300 cm⁻¹ der nicht fixierten NH-Bindung des 1H-Benztriazols. Das Protonenresonanzspektrum zeigte drei scharf getrennte und sauber aufgespaltene Arten aromatischer Protonen im Verhältnis 1:1:1 (s. 4.1. und exp. Teil). Das Massenspektrum wird in 4.2. diskutiert.

Die versuchte Friedel-Crafts-Acetylierung konnte auch an diesem Molekül wie am Benztriazol und an 9.7. nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

3.3.3. Darstellung von 5(6)-Methyl-1H-benztriazol

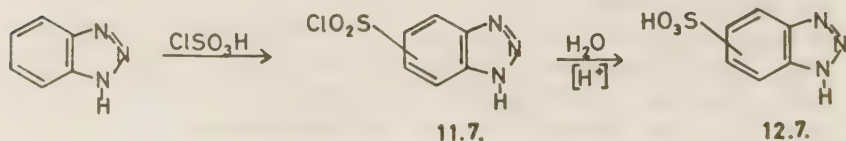
Das 5(6)-Methyl-1H-benztriazol, 13.7., das zuerst von A. Ladenburg (81) aus 3,4-Diaminotoluol in wäßriger Lösung mit Kaliumnitrit gewonnen wurde, wurde hier ebenfalls hergestellt, um eine Oxidation der Methylgruppe zum Aldehyd zu versuchen. Da, wie im Abschnitt 3.1.3.1. begründet, die intramolekulare Azokupplung des diazotierten 3,4-Diaminotoluols eine maßgebliche Konkurrenzreaktion in der N₂-Abspaltung erfährt, wurde 13.7. über das 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol, 13.9., (82) dargestellt. Dazu wurde p-Toluidin mit Acetanhydrid zu 13.3. N-acetyliert und mit Diacetylorthosalpetersäure in Acetanhydrid zum 3-Nitro-4-acetyl-amino-toluol, 13.4., nitriert. Die Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe durfte nicht im sauren Medium

(Sn/HCl oder Fe/CH₃COOH) erfolgen, da dabei 2,5-Dimethylbenzimidazol gebildet wurde (82b, 83) - vgl. die Bildung von 2.10., S.16 -. Aus diesem Grunde wurde mit Dithionit im alkalischen Medium reduziert, wobei das 3-Amino-4-acetylaminotoluol, 13.8., erhalten wurde. Dieses reagierte leicht mit Nitrit in essigsaurer Lösung zum 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol, 13.9., aus dem man das 5(6)-Methyl-1H-benztriazol, 13.7., mit verd. Natronlauge leicht gewinnen konnte.

Die versuchte Oxidation der Methylgruppe von 13.7. mit Chromsäure oder Selendioxyd führte nicht zu dem gewünschten Aldehyd 5.7..

3.3.4. Darstellung von 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid und der 1H-Benztriazol-5(6)-sulfonsäure

Das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene 1H-benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11.7., sollte dazu verwendet werden, das Benztriazolssystem in einer Friedel-Crafts-Reaktion über eine SO₂-Brücke direkt an eine polymere Matrix zu binden. Zu seiner Darstellung legte man überschüssige auf 0°C gekühlte Chlorsulfonsäure vor, in die 1H-Benztriazol eingetragen wurde. Dann wurde langsam auf 120-130°C erhitzt. Nach einer Stunde goß man auf Eis. Neben dem Sulfochlorid 11.7., das in Wasser sehr wenig löslich ist, bildete sich bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches auch die entsprechende Sulfonsäure, die aber in Wasser sehr leicht löslich ist. Hydrolysierte man das Reaktionsgemisch mit wenig Eiswasser, d.h. bei höherer Säurekonzentration und bei höheren Temperaturen, so bildete sich nur die Sulfonsäure 12.7.:



Das 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11.7., ließ sich aus

Benzol/Ligroin in Form farbloser Kristalle erhalten, die bei $142/3^{\circ}\text{C}$ schmolzen. Die 1H-Benztriazol-5(6)-sulfonsäure, 12.7., wurde ebenfalls in Form farbloser Kristalle erhalten, wenn man seine wäßrige Lösung einengte und in Aceton einrührte. Sie schmolz oberhalb 290°C unscharf.

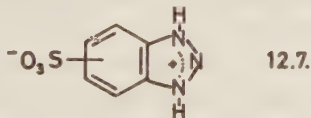
Erwähnt wurde diese Sulfonsäure 12.7. zuerst von E.J. Birr (84). Als Benztriazol-6-sulfonsäure wurde eine aus Benztriazol und Oleum hergestellte in der Patentliteratur bei Kodak Co. (85) und eine nach dem gleichen Verfahren hergestellte als Benztriazol-4-sulfonsäure bei Geigy AG (86) benannt. Die Strukturen wurden in beiden Fällen nicht diskutiert.

Zur Strukturaufklärung des sulfochlorierten Benztriazols, 11.7., und der entsprechenden Sulfonsäure, 12.7., wurden zunächst Elementaranalysen gemacht, die zeigen, daß jeweils nur eine $-\text{SO}_2\text{Cl}$ - bzw. $-\text{SO}_3\text{H}$ - Gruppe im Molekül vorhanden war (exp. Teil). Dünnschichtchromatographisch waren die Substanzen einheitlich, 11.7. mit Chloroform, 12.7. mit Methanol als Laufmittel auf Al_2O_3 -DC-Folie.

Da das Benztriazol sich bisher der elektrophilen Substitution (3.1.3.3. und 3.1.4.) als unzugänglich erwiesen hat, lagen für den Verlauf einer solchen Reaktion keine Vergleiche vor, auch läßt sich die Orientierung einer "Drittsubstitution" des Benzolringes hier nicht abschätzen. Deshalb mußte man sich zur Klärung der Struktur auf die Aussagen der Spektren stützen.

Das IR-Spektrum des Sulfochlorids 11.7. zeigte im Bereich 2700 - 3300 cm^{-1} weniger NH-Banden als andere 1H-Benztriazol-Derivate. Das wies darauf hin, daß eine NH-Fixierung vorliegen konnte. Die SO_2 -Banden lagen bei 1365 und 1170 cm^{-1} .

Die entsprechende Sulfonsäure 12.7. liegt offensichtlich in einer Zwitterionen-Form vor:



Das IR-spektrum von 12.7. war dem des 1H-Benztriazol-hydrochlorids sehr ähnlich und hatte wie dieses breite Banden zwischen 1900 - 2000 cm^{-1} und 2300 - 3000 cm^{-1} , die den NH-Schwingun-

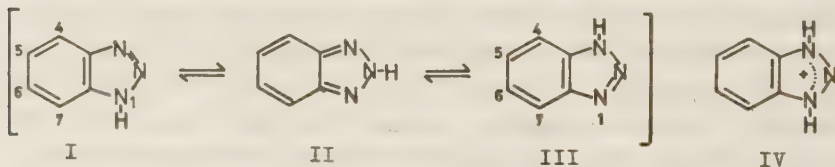
gen zuzuordnen waren. Die SO_2 -Bande bei 1365 cm^{-1} fehlte bei 12.7., dafür traten Banden bei 1170 und 1055 cm^{-1} in Erscheinung, die der $-\text{SO}_3\text{H}$ - oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe zuzuordnen waren.

Nach dem ^1H -NMR-Spektrum des 1H-Benztriazolsulfochlorids, 11.7., das in Abschn. 4.1., S. 34, ausführlich diskutiert wird, konnte eindeutig geklärt werden, daß bei der vorgenommenen Synthese das 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11.7., und die 1H-Benztriazol-5(6)-sulfonsäure, 12.7., erhalten wurden. Auch die in Abschn. 4.2., S. 38 ff diskutierten Massenspektren dieser Verbindungen bestätigten ihre Strukturen.

4. Spektroskopische Charakterisierung einiger Benztriazole

4.1. ^1H -NMR-Spektren von Benztriazolen

Anhand der Protonenresonanzspektren des unsubstituierten 1H-Benztriazols konnte dessen Struktur bestätigt werden. Verschiedene Autoren (87-89) haben gefunden, daß das an den Stickstoff gebundene Proton einem schnellen Austausch zwischen den Triazol-N-Atomen unterliegt (Formen I, II, III), so daß eine spin-spin-



Kopplungskonstante zwischen den Protonen am N-1 und am C-7 gleich Null ist. Daraus ist auch abzuleiten, daß die Protonen des unsubstituierten carbocyclischen Ringes als ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System zu bezeichnen sind. Da die Spektren der verschiedenen tautomeren Formen wegen des schnellen Protonen-Austausches an den Triazol-N-Atomen nicht erhalten werden können, wurden diese Spektren von A.N. Nesmeyanor (90) bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Bei Normaltemperatur wurden jeweils ein breites NH-Resonanz-Signal und zwei symmetrische Multipletts, die typisch für ein 4-Spin-System $\text{AA}'\text{BB}'$ sind, erhalten. Ab -20°C verloren die Multipletts ihre Feinstruktur und bei -100°C

war nur noch die asymmetrische Form I bzw. III fixiert. Die chemischen Verschiebungen der Zentren der Multipletts blieben bei Erniedrigung der Temperatur gleich. Sie liegen für die Protonen am C-4 und C-7, die näher dem heterocyclischen Ring sind, in DMSO- d_6 bei $\delta=7.93$ ppm und für die Protonen am C-5 und C-6 bei $\delta=7.45$ ppm (in Aceton bei $\delta=7.96$ ppm und $\delta=7.37$ ppm).

Bestätigt wurde die Deutung des Spektrums von A.N. Nesmeyanov (90) durch die Aufnahme des Spektrums des Benztriazolhydrochlorids (Form IV, S. 32). Es zeigte ein scharfes NH-Resonanzsignal bei $\delta=14.06$ ppm (Singulett) für zwei acide Protonen und zwei symmetrische Multipletts bei $\delta=7.46$ ppm und $\delta=7.94$ ppm (in DMSO- d_6) für jeweils 2 Protonen.

Aus allem mußte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Benztriazol hauptsächlich in der asymmetrischen Form I (bzw. III) existiert, wobei das NH-Proton schnell zwischen den Stellungen 1 und 3 bei Raumtemperatur hin- und herschwingt. Dies wird auch durch die UV-Spektren gestützt (88).

Wird nun das Benztriazol - wie alle in dieser Arbeit vorliegenden Derivate - in einer nicht dem Heterocyclus benachbarten Position substituiert, so sind durch die Beweglichkeit des NH-Protons stets zwei mögliche Stellungsisomere zu formulieren, die aber nicht unterscheidbar sind: das 5-substituierte und das 6-substituierte 1H-Benztriazol. Die Protonenresonanzspektren die-



ser beiden Isomeren sind demnach bei Raumtemperatur gleich. Der Substituent R beeinflußt die chemische Verschiebung der Protonen in 4-, 6- und 7-Position wesentlich. Die Tabelle II, S. 35, gibt die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen der synthetisierten 1H-Benztriazole und die der Protonen der jeweiligen Substituenten R wieder.

Die Identifizierung der Protonensignale in 4-, 6- und 7-Position erfolgte über die Kopplungskonstanten ($J_{6,4}=1,5-2$ Hz, $J_{7,4}=0-1$ Hz,

$J_{7,6} = 8-9\text{Hz}$) und aus dem Vergleich mit den abgeschätzten Werten für die chemische Verschiebung. Eine Kopplung zwischen den Protonen 4 und 7 ist nur sehr selten zu beobachten.

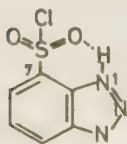
Die Spektren für das 5(6)-Methyl-, 13.7., und das 5(6)-Phenyl-benztriazol, 9.7., sind von C.W. Schellhammer (91) bereits beschrieben worden und zeigen mit den hier aufgenommenen gute Ubereinstimmung.

Die Signale der NH-Protonen für die Sulfonsäure 12.7., das Phenyl-, 9.7., Äthyl-, 3.7., und Methyl-, 13.7., Derivat sind scharf. Das könnte bedeuten, daß unter den gegebenen Bedingungen ihre Beweglichkeit eingeschränkt ist.

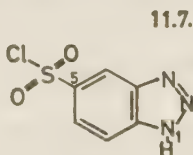
In den Spektren des Alkohols 1.7. und der Säure 6.7. werden die Signale der NH- und OH- bzw. NH- und COOH-Protonen gemittelt, da offensichtlich in der Lösung ein rascher Austausch stattfindet. Die carbocyclischen Protonen im Aldehyd 5.7. zeigen keinerlei spin-spin-Kopplung. Die Signale für H-6 und H-7 fallen in einem Singulett zusammen, während bei tieferem Feld das H-4 ebenfalls ein Singulett zeigt.

Im allgemeinen verändern die carbocyclischen Protonen der 1H-Benztriazole ihre absolute Shiftlage durch den Einfluß der Substituenten vollkommen analog und nahezu um die gleichen Beträge wie entsprechende Protonen des Benzols bei der Einführung der gleichen Substituenten.

Zur Strukturaufklärung des in Abschn. 3.3.4. dargestellten 1H-Benztriazolsulfochlorids 11.7. und der entsprechenden 1H-Benztriazolsulfonsäure 12.7. wurden ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren herangezogen. Bei einem einfach C-chlorsulfonylierten Benztriazol können die Strukturen I, II und III diskutiert werden (ein 4-sulfochloriertes Benztriazol wird ausgeschlossen, da

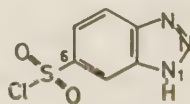


I



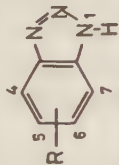
II

11.7.



III

Tabelle II: ¹H-NMR - Shiftwerte δ [ppm] von 5(6)-substituierten 1H-Benzotriazolen*



Nr.	R	δ [ppm]				l	R		Lösungs- mittel**
		4	6 (5)	7	7				
	-H	7,94 (m) 7,94 (m)	7,49 (m) 7,46 (m)	7,94 (m) 7,94 (m)	14,5 14,1				2) 1)
1.7.	-CH ₂ CH ₂ OH 9 8 10	7,70 (d)	7,29 (dd)	7,83 (d)	9,4		9:2,91(t), 8:3,72(t) 10:9,4		1)
2.7.	-CH ₂ CH ₂ Cl	7,82 (d)	7,41 (dd)	7,93 (d)			9:3,28(t), 8:3,90(t)		2)
3.7.	-CH ₂ CH ₃	7,72 (d) 7,78 (d)	7,31 (dd) 7,35 (dd)	7,89 (d) 8,00 (d)	15,6 14,4		1,26(t), 2,80(q) 1,25(t), 2,81(q)		1) 3)
4.7.	-COCH ₃	8,72 (d)	8,10 (m)	8,10 (m)	9,9		2,71(s)		2)
5.7.	-CHO	8,60 (s)	8,04 (s)	8,04 (s)	14,9		10,18(s)		2)
6.7.	H ₉ >C=C<COOH H ₈	8,30 (s)	7,92 (m)	7,92 (m)	9,6		8:6,72(d), 9:7,87(d) 10:9,6		1)
7.7.	-Cl	7,96 (d)	7,44 (dd)	7,94 (d)					2)
8.7.	-Br	8,13 (dd)	7,59 (dd)	7,94 (dd)	10,4				2)
9.7.	-C ₆ H ₅	8,20 (d)	7,80 (dd)	7,97 (d)	11,8ε		7,6(m)		3)
10.7.	Btr-yl-(5')-	8,26 (d)	7,88 (dd)	8,05 (d)	9,4				1)
11.7.	-SO ₂ Cl	8,92 (d)	8,30 (m)	8,30 (m)	10,4				2)
12.7.	-SO ₃ H	8,34 (d)	8,00 (m)	8,00 (m)	12,95		12,95		1)
13.7.	-CH ₃	7,63 (d)	7,17 (dd)	7,84 (d)	14,90		2,40(s)		3)
14.7.	H ₉ >C=C<H ₉ H ₁₀	7,96 (d)	7,66 (dd)	7,94 (d)			8:6,92(dd), 9:5,34(d) 10:5,93(d)		1)

* TMS als int. Standard

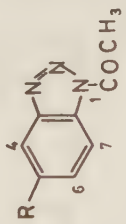
** 1) DMSO-d₆, 2) Aceton-d₆, 3) CDCl₃

ihm gegenüber Form I die wesentlich stabilere Form darstellt). Das ^1H -NMR-Spektrum von 11.7. (s. Tab. II) zeigte 2 Protonen bei $\delta=8.30$ ppm als Multiplett, 1 Proton bei $\delta=8.92$ ppm als Dublett mit $J=1.5\text{Hz}$ und ein breites Signal bei $\delta=10.4$ ppm für ein acides Proton. Das Proton mit der Resonanz bei $\delta=8.92$ ppm mußte aufgrund seiner chemischen Verschiebung in 4- oder 7-Position und neben dem $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Substituenten stehen. Ihm war auch nach der Kopplungskonstante kein o-ständiges Proton benachbart. Die etwa gleiche chemische Verschiebung zweier Protonen ($\delta=8.30$ ppm) konnte nur von Protonen herrühren, die in o-Stellung zum $-\text{SO}_2\text{Cl}$ und entfernt vom Triazol-Stickstoff oder dem Triazol-Ring benachbart und in m-Stellung zum $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Substituenten stehen. Diese Voraussetzungen erfüllen nur 2 Protonen in 4,5- oder 6,7-Stellung der Formen II und III. Diese sind aber aufgrund der Beweglichkeit des NH-Protons nicht zu unterscheiden. Der Verbindung 11.7. mußte demnach die Struktur des 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid zugeordnet werden. Entsprechend lagen die Verhältnisse bei der Sulfonsäure: 2 Protonen als Multiplett bei $\delta=7.97$ ppm, 1 Proton bei $\delta=8.40$ ppm und ein scharfes Signal bei $\delta=12.95$ ppm für 2 acide Protonen. Dieses Spektrum entsprach eindeutig der Zwitterionen-Form (S. 31) der 1H-Benztriazol-5(6)-sulfonsäure 12.7.

Die Tabelle III (S.37) zeigt Protonenresonanz-Shiftwerte von 1-Acetyl-5-substituierten Benztriazolen. Die CH_3 -CO-N-Protonensignale beobachtete man in allen Fällen zwischen 2.93-3.04 ppm. Wie bereits im unsubstituierten 1-Acetyl-benztriazol zu sehen war, lagen die absoluten Shiftwerte der Protonen H-4 und H-7 bzw. H-6 und H-5 im Vergleich zu denen der 1H-Form um etwa 0.25 bzw. 0.1 ppm nach tieferem Feld verschoben. Besonders stark beeinflusste die 1-Acetylgruppe die carbocyclischen Protonen im 5-Methyl-Derivat 13.9., besonders wenig die im 5-Acetyl-Derivat.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß, hervorgerufen durch die 1-Acetylgruppe, durchweg eine zunehmende magnetische Entschirmung der Ringprotonen in diesen Benztriazolen eintrat. Die Kopplungskonstanten $J_{4,6}$, $J_{6,7}$ und $J_{4,7}$ waren ebenso groß wie die in den entsprechenden 1H-Benztriazolen.

Tabelle III: $^1\text{H-NMR}$ - Shiftwerte $\delta[\text{ppm}]$ von 1-Acetyl-5-substituierten Benzotriazolen *



Nr.	R	$\delta[\text{ppm}]$					Lösungs- mittel*
		1	4	6	7	R	
1.9.	-H	2,95 (s)	8,20 (m)	7,56 (m)	8,20 (m)	5:7,56 (m)	4)
2.9.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 6 9 10	2,97 (s)	8,00 (d)	7,50 (dd)	8,16 (d)	8:3,13 (t), 9:4,35 (t) 10:2,01 (s)	3)
2.9.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 6 9	2,99 (s)	8,08 (d)	7,70 (dd)	8,20 (d)	8:3,30 (t), 9:3,94 (t)	2)
3.9.	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 6	2,98 (s)	7,87 (d)	7,48 (dd)	8,13 (d)	1,33 (t), 2,84 (q)	3)
4.9.	$-\text{COCH}_3$	2,95 (s)	8,80 (s)	8,20 (s)	8,20 (s)	2,71 (s)	1)
5.9.	$-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$	3,04 (s)	8,40 (m)	7,95 (m)	7,95 (m)	8:8,40 (m), 9:2,19 (s)	3)
6.9.	$\text{H}^8\text{C}=\text{C}^5\text{COOH}$ 9	2,93 (s)	8,50 (s)	8,13 (m)	8,13 (m)	8:7,76 (d), 9:6,66 (d)	1)
13.9.	$-\text{CH}_3$	3,00 (s)	8,00 (d)	7,59 (dd)	8,30 (d)	2,57 (s)	3)

* TMS als int. Standard

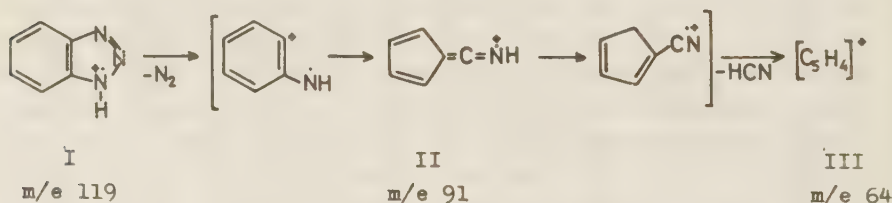
** 1) DMSO- d_6 , 2) Aceton- d_6 , 3) CDCl_3 , 4) CCl_4

4.2. Massenspektren der 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole

Benztriazole wurden massenspektroskopisch eingehend von R. Lawrence und E.S. Waight (92) und M. Ohashi et al. (93) untersucht. Sie stellten fest, daß die durch Elektronenstoß herbeigeführte Fragmentierung mit der bei der Pyrolyse von C. Wenstrup und W.D. Crow (94) beobachteten übereinstimmt. Untersucht wurden von diesen Autoren neben dem Grundkörper 1H-Benztriazol 1-substituierte Benztriazole, weiterhin von A. Maquestian et al. (95) 1-Alkyl- und von J.L. Aubagnac et al. (96) 1-Hydroxy-benztriazole.

Für das 1H-Benztriazol wurde übereinstimmend festgestellt, daß das Molekülion zuerst Stickstoff verliert und dann Cyanidwasserstoff abspaltet, wobei ein $[C_5H_4]^+$ -Ion, m/e 64, entsteht. M. Ohashi (93) formuliert folgendermaßen (Bild II):

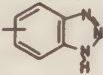
Bild II:



Die Struktur des Radikalkations II ist nicht ganz geklärt, jedoch wurde nach (93) in Übereinstimmung mit photolytischen und thermolytischen Umlagerungen bei bestimmten Triazolen die Form II, wie Bild II sie zeigt, angenommen. Bei bestimmten Substituenten am N-1 des Benztriazols treten nach der N_2 -Abspaltung erneut Ringschlußreaktionen ein (93), so bilden sich z.B. bei 1-Acetylverbindungen nach N_2 -Eliminierung 2-Methyl-oxazol-Derivate.

In Tabelle IV, S. 39, sind die Massenspektren der untersuchten und diskutierten 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole aufgezeichnet. Angegeben sind die Massen der Molekül- und Fragmentionen und ihre Intensitäten bei der Aufnahme mit 70 eV.

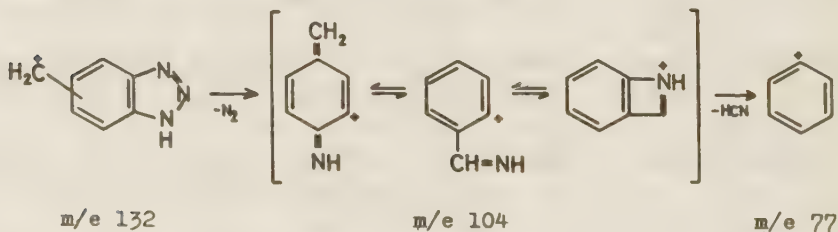
Tabelle IV: Massenspektren von 5(6)-R-1H-Benztriazolen

Nr.	R	m/e
1	-H	119(100) 91(96) 65(30) 64(60) 63(65) 62(15) 52(35) 39(21) 38(25) 37(34)
1.7.	-CH ₂ -CH ₂ OH	m/e 163(59) 133(26) 132(69) 105(12) 104(100) 77(27) 60(11) 51(17) 45(19) 43(16)
2.7.	-CH ₂ -CH ₂ Cl	m/e 181(39) 153(7) 146(3) 145(10) 132(42) 118(4) 117(7) 116(6) 104(100) 91(8) 89(9) 77(20) 65(8) 51(16) 44(20)
3.7.	-CH ₂ -CH ₃	m/e 147(76) 132(29) 119(20) 118(15) 105(14) 104(100) 103(15) 102(12) 91(20) 78(15) 77(15) 76(45) 65(15) 51(31)
4.7.	-CO-CH ₃	m/e 161(42) 146(29) 134(15) 119(24) 118(100) 104(20) 91(33) 90(12)
5.7.	-CHO	m/e 147(77) 146(35) 119(31) 118(100) 91(8) 90(42) 78(12) 64(19) 63(42) 52(11) 51(11)
6.7.	-CH=CH-COOH	m/e 189(100) 191(10) 172(5) 161(45) 145(38) 117(27) 116(33) 104(13) 90(27) 89(63) 79(48) 78(28) 77(7) 63(30) 52(60) 51(38)
7.7.	-Cl	m/e 153(100) 155(30) 125(80) 127(25) 113(23) 100(15) 98(28) 90(25) 64(8) 63(45) 62(10) 52(10)
8.7.	-Br	m/e 197(100) 199(95) 169(65) 171(65) 142(10) 144(10) 90(23) 64(6) 63(43) 62(15) 61(9) 52(9) 38(11) 37(9)
9.7.		m/e 195(94) 167(100) 140(72) 139(89) 113(53) 90(57) 77(51) 65(58) 64(50)
10.7.		m/e 236(100) 208(68) 195(49) 180(67) 179(69) 167(50) 153(47) 152(38) 140(34) 139(50) 128(10) 126(60) 125(29) 91(35) 77(41) 76(34) 63(68)
11.7.	-SO ₂ Cl	m/e 217(95) 189(15) 182(91) 154(17) 153(94) 125(28) 119(18) 118(69) 106(97) 98(22) 91(31) 90(100) 78(28) 64(63) 63(94) 62(75) 52(46)
12.7.	-SO ₃ H	m/e 199(100) 182(2) 171(44) 154(29) 153(58) 135(8) 119(11) 106(55) 105(18) 91(8) 90(22) 89(10) 80(15) 79(12) 64(65) 63(82) 52(30)
13.7.	-CH ₃	m/e 133(86) 132(11) 105(21) 104(100) 88(20) 78(24) 77(30) 76(10) 63(11) 52(12) 51(14) 50(19) 38(25)
14.7.	-CH=CH ₂	m/e 145(100) 118(7) 117(14) 116(14) 90(45) 89(96) 88(94) 63(28) 62(51) 52(18) 51(31) 39(37)

Alle Molmassen und Massen der Fragmentionen, die in der folgenden Diskussion angeführt werden, sind in ihrer Zusammensetzung durch hochaufgelöste MS-Aufnahmen exakt bestimmt worden. Tabelle V, S. 41-42 gibt die exakten berechneten und gemessenen Massen, ihre Zusammensetzung und ihre Zuordnung für die einzelnen Verbindungen wieder. -

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen massenspektroskopischen Untersuchungen an 5(6)-substituierten 1H-Benzotriazolen haben bestätigt, daß die in Bild II, S. 38 skizzierte Fragmentierungsfolge (N_2 - und folgende HCN-Abspaltung) stets zu beobachten war. Je nach Art des Substituenten trat sie vorrangig aus den intakten Molekülenradikalen ein oder erst nach teilweisem oder vollkommenem Abbau des Substituenten. In den Massenspektren der untersuchten Verbindungen traten häufig charakteristische Fragmentionen und Fragmentionenradikale auf, die mehreren substituierten 1H-Benzotriazolen gemeinsam sind. So wurden die in Bild IIIa aufgezeichneten Kationen bei den Verbindungen 5(6)-Methyl-, 13.7., 5(6)-Äthyl-, 3.7., 5(6)-(β-Chloräthyl)-, 2.7., und 5(6)-(β-Hydroxyäthyl)-, 1.7., -1H-benzotriazolen beobachtet.

Bild IIIa:



Das Entstehen dieser Fragmentionen aus den einzelnen Verbindungen ist in Bild IIIb aufgezeichnet. Die Existenz aller Fragmentionen ist durch ihre exakte Massenbestimmung (Tab. V) gesichert.

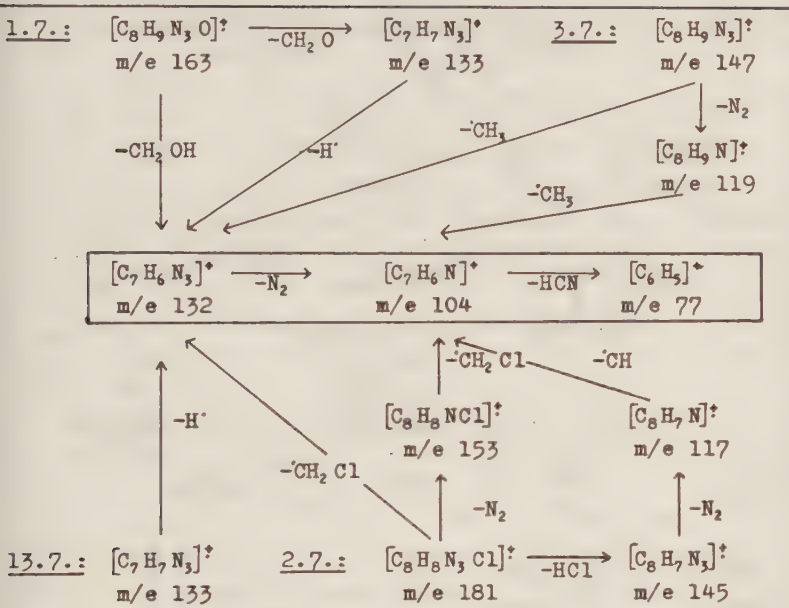
Tabelle V: Exakte Massen und ihre Zuordnung zu Molekül- und Fragmentationen von 5(6)-substituierten 1H-Benzotriazolen

Nr.	m/e	Zuordnung	m/e experiment.	m/e berechnet	Summen- formel
1	119	M ⁺	119,0488	119,0483	C ₆ H ₅ N ₃
	91	[M-N ₂] ⁺	91,0424	91,0422	C ₆ H ₅ N
1.7.	163	M ⁺	163,0753	163,0746	C ₈ H ₉ N ₃ O
	133	[M-CH ₂ O] ⁺	133,0646	133,0639	C ₇ H ₇ N ₃
	132	[M-CH ₃ O] ⁺	132,0570	132,0562	C ₇ H ₆ N ₃
	104	[132-N ₂] ⁺	104,0482	104,0500	C ₇ H ₆ N
2.7.	181	M ⁺	181,0381	181,0407	C ₈ H ₈ N ₃ ³⁵ Cl
	183	[M+2] ⁺	183,0392	183,0377	C ₈ H ₈ N ₃ ³⁷ Cl
	153	[M-N ₂] ⁺	153,0328	153,0346	C ₈ H ₈ N ₃ ³⁵ Cl
	155	[M+2-N ₂] ⁺	155,0316	155,0316	C ₈ H ₈ N ₃ ³⁷ Cl
	146	[M- ³⁵ Cl] ⁺	146,0715	146,0718	C ₈ H ₈ N ₃
	145	[M-H ³⁵ Cl] ⁺	145,0687	145,0640	C ₈ H ₇ N ₃
	132	[M-CH ₂ ³⁵ Cl] ⁺	132,0565	132,0562	C ₇ H ₆ N ₃
	118	[146-N ₂] ⁺	118,0656	118,0656	C ₈ H ₈ N
	117	[145-N ₂] ⁺	117,0555	117,0578	C ₈ H ₇ N
	104	[118-N] ⁺	104,0618	104,0625	C ₈ H ₈
	104	[132-N ₂] ⁺	104,0489	104,0500	C ₇ H ₆ N
3.7.	147	M ⁺	147,0714	147,0796	C ₈ H ₈ N ₃
	132	[M-CH ₃] ⁺	132,0549	132,0561	C ₇ H ₆ N ₃
	119	[M-N ₂] ⁺	119,0696	119,0734	C ₈ H ₈ N
	118	[119-H] ⁺	118,0634	118,0657	C ₈ H ₈ N
	105	[104+H] ⁺	105,0530	105,0578	C ₇ H ₇ N
	104	[119-NH] ⁺	104,0691	104,0626	C ₈ H ₈
	104	[132-N ₂] ⁺	104,0510	104,0500	C ₇ H ₆ N
		[119-CH ₃] ⁺			
	103	[C ₈ H ₇] ⁺	103,0568	103,0547	C ₈ H ₇
	102	[C ₈ H ₆] ⁺	102,0466	102,0469	C ₈ H ₆
4.7.	161	M ⁺	161,0632	161,0589	C ₈ H ₇ N ₃ O
	146	[M-CH ₃] ⁺	146,0293	146,0354	C ₇ H ₆ N ₃ O
	119	[M-CH ₂ -C=O] ⁺	119,0420	119,0483	C ₆ H ₅ N ₃
	118	[146-N ₂] ⁺	118,0296	118,0293	C ₇ H ₆ NO
	118	[146-CO] ⁺	118,0476	118,0405	C ₆ H ₅ N ₃
		[M-COCH ₃] ⁺			
5.7.	147	M ⁺	147,0433	147,0432	C ₇ H ₅ N ₃ O
	146	[M-H] ⁺	146,0368	146,0355	C ₇ H ₄ N ₃ O
	119	[M-N ₂] ⁺	119,0344	119,0371	C ₇ H ₅ NO
	118	[146-N ₂] ⁺	118,0293	118,0293	C ₇ H ₄ NO
6.7.	189	M ⁺	189,0538	189,0538	C ₉ H ₇ N ₃ O ₂
	161	[M-N ₂] ⁺	161,0474	161,0476	C ₉ H ₇ NO ₂
	145	[M-CO ₂] ⁺	145,0641	145,0640	C ₈ H ₇ N ₃
	117	[161-CO ₂] ⁺	117,0603	117,0577	C ₈ H ₇ N
		[145-N ₂] ⁺			

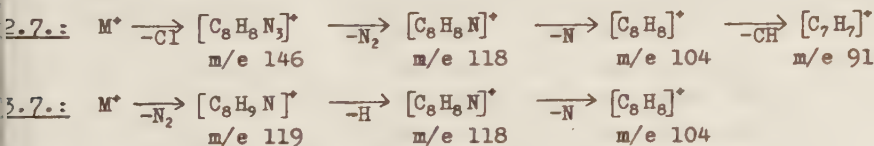
Tabelle V (Forts.):

Nr.	m/e	Zuordnung	m/e experiment.	m/e berechnet	Summen- formel
7.7.	153	M ⁺	153,0033	153,0094	C ₆ H ₈ N ₃ ³⁵ Cl
	155	[M+2] ⁺	155,0190	155,0064	C ₆ H ₈ N ₃ ³⁷ Cl
	125	[M-N ₂] ⁺	125,0011	125,0032	C ₆ H ₈ N ³⁵ Cl
	127	[M+2-N ₂] ⁺	127,0004	127,0002	C ₆ H ₈ N ³⁷ Cl
	98	[125-HCN] ⁺	98,0013	97,9924	C ₅ H ₇ ³⁵ Cl
8.7.	197	M ⁺	196,9582	196,9588	C ₆ H ₈ N ₃ ⁷⁹ Br
	199	[M+2] ⁺	198,9570	198,9568	C ₆ H ₈ N ₃ ⁸¹ Br
	169	[M-N ₂] ⁺	168,9605	168,9526	C ₆ H ₈ N ⁷⁹ Br
	171	[M+2-N ₂] ⁺	170,9587	170,9506	C ₆ H ₈ N ⁸¹ Br
	142	[169-HCN] ⁺	141,9603	141,9418	C ₅ H ₇ ⁷⁹ Br
9.7.	195	M ⁺	195,0758	195,0796	C ₁₂ H ₉ N ₃
	167	[M-N ₂] ⁺	167,0721	167,0735	C ₁₂ H ₉ N
	140	[167-HCN] ⁺	140,0551	140,0626	C ₁₁ H ₈
	139	[140-H] ⁺	139,0542	139,0547	C ₁₁ H ₇
	113	[139-C ₂ H ₂] ⁺	113,0361	113,0391	C ₉ H ₅
10.7.	236	M ⁺	236,0816	236,0810	C ₁₂ H ₈ N ₆
	208	[M-N ₂] ⁺	208,0690	208,0749	C ₁₂ H ₈ N ₄
	180	[M-2N ₂] ⁺	180,0649	180,0687	C ₁₂ H ₈ N ₂
	179	[180-H] ⁺	179,0639	179,0609	C ₁₂ H ₇ N ₂
11.7.	217	M ⁺	216,9737	216,9713	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ ¹³ ClS
	189	[M-N ₂] ⁺	188,9645	188,9651	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ ¹³ ClS
	182	[M- ³⁵ Cl] ⁺	182,0029	182,0034	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ S
	154	[M- ³⁵ Cl-N ₂] ⁺	153,9947	153,9963	C ₆ H ₈ NO ₂ S
	153	[M-SO ₂] ⁺	153,0075	153,0094	C ₆ H ₈ N ₃ ³⁵ Cl
	125	[M-N ₂ -SO ₂] ⁺	125,0034	125,0032	C ₆ H ₈ N ³⁵ Cl
	118	[M-SO ₂ - ³⁵ Cl] ⁺	118,0392	118,0405	C ₆ H ₈ N ₃
	106	[154-SO] ⁺	106,0297	106,0293	C ₆ H ₈ NO
	98	[125-HCN] ⁺	97,9927	97,9924	C ₅ H ₇ ³⁵ Cl
	90	[118-N ₂] ⁺	90,0220	90,0344	C ₆ H ₈ N
12.7.	199	M ⁺	199,0057	199,0052	C ₆ H ₈ N ₃ O ₃ S
	182	[M-OH] ⁺	182,0032	182,0025	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ S
	171	[M-N ₂] ⁺	170,9986	170,9990	C ₆ H ₈ NO ₃ S
	153	[M-H ₂ O-N ₂] ⁺	152,9887	152,9884	C ₆ H ₈ NO ₂ S
	119	[M-SO ₂] ⁺	119,0486	119,0483	C ₆ H ₈ N ₃
	106	[171-H-SO ₂] ⁺	106,0261	106,0292	C ₆ H ₈ NO
13.7.	133	M ⁺	133,0648	133,0639	C ₇ H ₇ N ₃
	132	[M-H] ⁺	132,0570	132,0561	C ₇ H ₆ N ₃
	105	[M-N ₂] ⁺	105,0568	105,0578	C ₇ H ₇ N
	104	[105-H] ⁺	104,0508	104,0500	C ₇ H ₆ N
14.7.	145	M ⁺	145,0639	145,0640	C ₈ H ₇ N ₃
	117	[M-N ₂] ⁺	117,0567	117,0577	C ₈ H ₇ N
	116	[117-H] ⁺	116,0498	116,0499	C ₈ H ₆ N ₃
	90	[116-C ₂ H ₂] ⁺	90,0346	90,0344	C ₆ H ₈ N
	89	[90-H] ⁺	89,0238	89,0265	C ₆ H ₇ N

Bild IIIb:



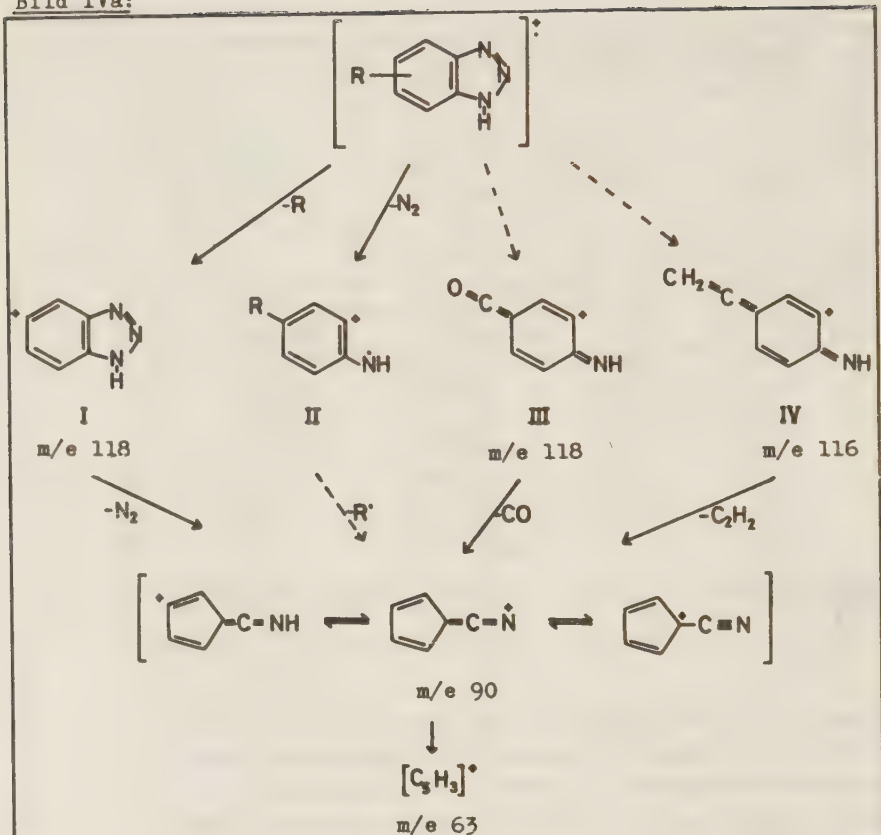
Bei dem 5(6)-(B-Chloräthyl)-, 2.7., und dem 5(6)-Äthyl-, 3.7.,-Derivat trat neben den angegebenen Fragmentierungen noch eine etwas außergewöhnliche Fragmentierung auf, die zu dem Teilchen $[C_8H_8]^+$ m/e 104 führte und so beschrieben werden kann:



In diesen Spektren wurde also noch ein zweites Teilchen der Masse m/e 104 beobachtet mit einer Zusammensetzung $[C_8H_8]^+$: 104,0618 (ber. 104,0625), das von $[C_8H_7]^+$ m/e 103 und $[C_8H_6]^+$ m/e 102 usw. begleitet wird.

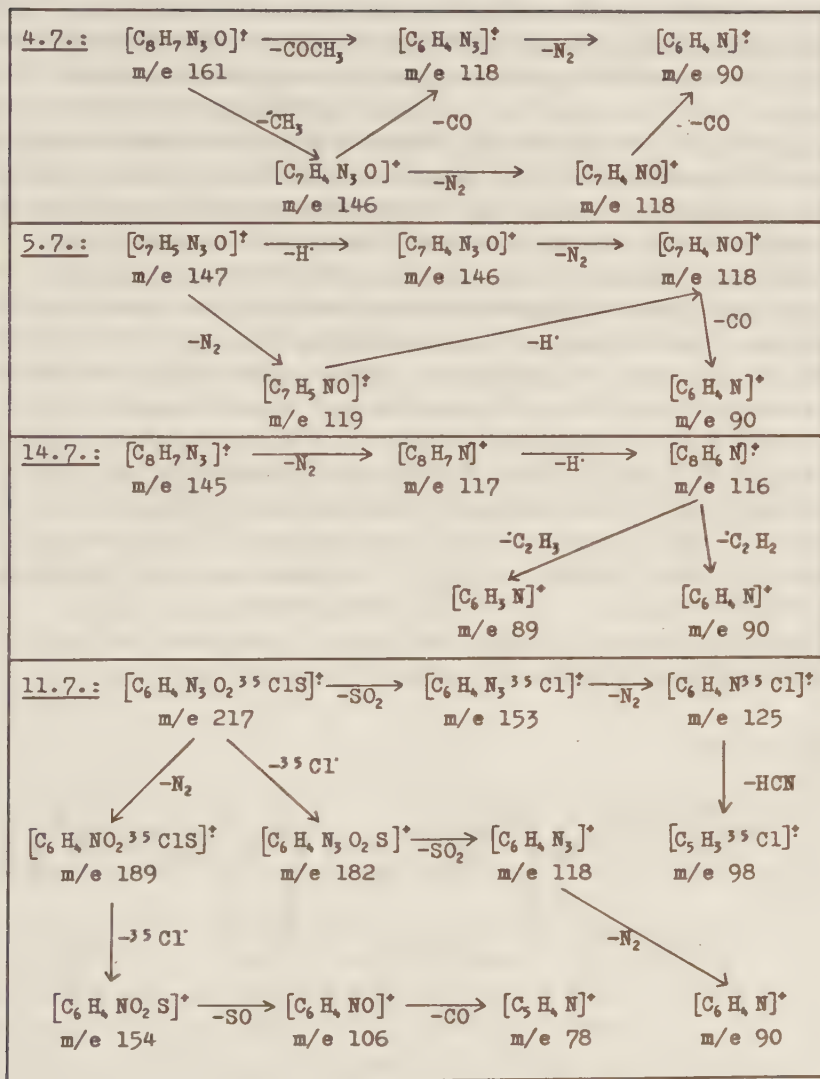
Diese Fragmentierung fand auch durch das Auftreten des Tropyliumkations $[C_7H_7]^+$ m/e 91, das bei den anderen Verbindungen

Bild IVa:



Form I	m/e 118	aus 4.7. :	R= -COCH ₃
		aus 11.7. :	R= -SO ₂ Cl
Form II	m/e 125	aus 7.7. :	R= -Cl
	m/e 169	aus 8.7. :	R= -Br
	m/e 189	aus 11.7. :	R= -SO ₂ Cl
	m/e 171	aus 12.7. :	R= -SO ₃ H
	m/e 118	aus 14.7. :	R= -CH=CH ₂
Form III	m/e 118	aus 4.7. :	R= -COCH ₃
		aus 5.7. :	R= -CHO
Form IV	m/e 116	aus 14.7. :	R= -CH=CH ₂

Bild IVb:

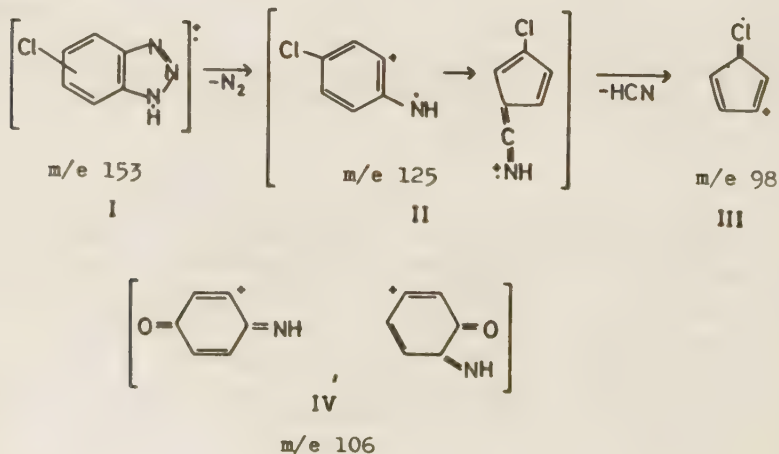


nicht beobachtet wurde, ihre Bestätigung.

Ein weiteres charakteristisches Kation, das bei der Fragmentierung mehrerer 5(6)-1H-Benztriazol-Derivate gebildet wird, hat 90,0344 Masseneinheiten und die Zusammensetzung C_6H_4N . Bild IVa zeigt, bei welchen Verbindungen es beobachtet wurde. In diesem Bild werden weitere charakteristische Fragmentionen (I-IV) aufgeführt, die in den MS-Spektren der angeführten Verbindungen beobachtet werden konnten. Die angegebenen Strukturen sind nur jeweils eine von mehreren möglichen isomeren Formen, werden aber bevorzugt, da aus ihnen die weiteren Fragmentierungen ersichtlich werden. Sie wurden in Anlehnung an (92-94) formuliert.

Für die in Bild IVa angegebenen Verbindungen konnte man im einzelnen die in Bild IVb skizzierten Fragmentierungen beobachten. Diese waren beim Sulfochlorid, 11.7., besonders vielfältig. Hier traten durch primäre SO_2 -Eliminierung und anschließende N_2 - und HCN-Abspaltung Kationen der Massen m/e 153, 125 und 98 auf, die nicht ohne weiteres zu erwarten waren und deren Strukturen in Bild IVc angegeben sind. Die Fragmentionenradikale I, II und III waren hierbei nach ihrer exakten Masse identisch mit denen, die beim Abbau des 5(6)-Chlor-1H-benztriazols, 7.7., (Bild V, S. 47) auftraten.

Bild IVc:

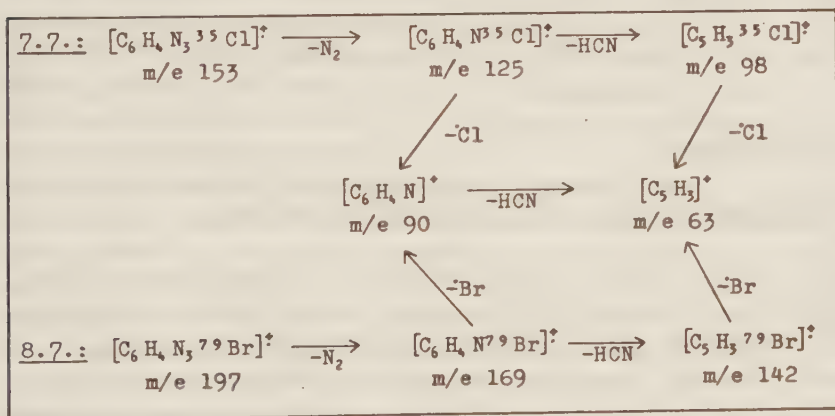


Die Struktur des sehr intensiven Fragmentions $[C_6H_4NO]^+$ m/e 106, dessen Entstehung aus $M^+ - Cl - N_2 - SO$ hergeleitet werden mußte, ist wahrscheinlich mit einer der Formen IV, Bild IVc, zu beschreiben, da sie auch die nachfolgende CO-Abspaltung deutlich werden lassen.

Analog zum Abbau des Sulfochlorids 11.7. waren im MS der 5(6)-Sulfonsäure 12.7. die Fragmentionen m/e 119 $[M - SO_3]^+$, m/e 182 $[M - OH]^+$ und m/e 106 $M^+ - N_2 - H - SO_2$ zu beobachten.

Die 5(6)-Halogen-1H-benztriazole 7.7. und 8.7. zeigten keine Fragmentierung des Halogens aus dem Molekülion. Sie gaben einfache, linienarme Massenspektren, die in Bild V wiedergegeben sind:

Bild V:



Das Massenspektrum der B-[5(6)-Benztriazolyl]-acrylsäure, 6.7., war wie zu erwarten sehr linienreich. Es ließ sich u.a. CO_2 -Abspaltung aus dem Molekülion und eine folgende gleiche Fragmentierung wie beim 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol, 14.7., beobachten (Bild IVa, S.44). Dieses Verhalten stand im Einklang mit den Ergebnissen bei der versuchten Decarboxylierung von 6.7. (S. 27), bei der höhermolekulare Produkte der primär gebildeten Vinylverbindung entstanden waren.

Die Spektren des 5(6)-Phenyl-1H-benztriazols, 9.7., und des Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')], 10.7., wiesen vollkommene Analogie

zu dem Spektrum des 1H-Benztriazols auf. Als Primärschritt des Abbaus erfolgte ausschließlich N_2 -Abspaltung, gefolgt von HCN-Eliminierung und weiterer Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkationen.

Als Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung der Benztriazole kann festgestellt werden, daß die Strukturen der erstmals dargestellten 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole und der 5-substituierten 1-Acetylbenztriazole mit Hilfe ihrer Protonenresonanzspektren eindeutig bewiesen werden konnten. Mit Hilfe der Massenspektren konnten die 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole in ihrem strukturellen Aufbau genau beschrieben und charakterisiert werden. Auch bereits bekannte 5(6)-substituierte Benztriazole wurden nach diesen beiden spektroskopischen Methoden erstmals genauer untersucht.

5. Die Polymeren

5.1. Polymerisation von 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol

Aus den Ergebnissen der Versuche, die zur Darstellung des 5(6)-Vinyl-1H-benztriazols führen sollten (Abschnitt 3.2.), mußte geschlossen werden, daß das 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol, 14.7., leicht unter der Einwirkung von Kationen sowie Anionen in der Wärme polymerisierte. Auch gezielte Versuche zur Polymerisationsfähigkeit von 14.7. bestätigten, daß es in wäßrigen alkalischen oder sauren Lösungen schnell zu höhermolekularen Produkten reagierte. Inwieweit dabei das Triazolokation oder -anion an der Reaktion, eventuell an einer Kettenabbruchreaktion beteiligt waren, ob lineare oder cyclische Oligomere entstanden, konnte nicht entschieden werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol in organischen Lösungsmitteln konnten nur sehr verdünnte Lösungen in DMF oder Sulfolan erhalten werden. Deshalb ergaben radi-

kalische Polymerisationsversuche in Lösung keine befriedigenden Ergebnisse. Polymerisation in Substanz, d.h. in der Schmelze, erschien nicht sinnvoll und wurde nicht durchgeführt. Zu allem kam hinzu, daß das 5(6)-Vinyl-1H-benzotriazol nur in kleinen Mengen zugänglich war, die angestrebten Polymeren aber als polymere Reagenzien umfangreiche Anwendung finden sollten. Deshalb wurde ein anderer Weg zur Erlangung dieser Polymeren eingeschlagen.

5.2. Aufbau des Benzotriazolsystems an Polymeren aus p-Aminostyrol

Nachdem die Darstellung von Poly-C-vinylbenzotriazolen durch Polymerisation nicht zur Zufriedenheit verlaufen war, mußte nach Möglichkeiten gesucht werden, das Benzotriazolsystem an einem vorgegebenen geeigneten Polymeren aufzubauen. Das vorgegebene Polymere mußte hierzu bestimmte Bedingungen erfüllen, die erstens von den zum Aufbau des Benzotriazolsystems durchzuführenden Reaktionen abhängig waren. Zweitens sollte das Ausgangspolymere von den oxidierenden Eigenschaften der 1-Chlorbenzotriazol-Komponente nicht beeinträchtigt werden.

Von den Methoden zur Darstellung von 1H-Benzotriazolen (vgl. S. 11) konnten hier nur die der Diazotierung von aromatischen 1,2-Diaminen in Betracht gezogen werden. Aromatische 1,2-Diamine werden (vgl. Tabelle I, S.13/4) - ausgehend von primären aromatischen Aminen - in einer Reaktionsfolge N-Acetylierung, Nitrierung, Entacetylierung und Reduktion der NO_2 -Gruppe gewonnen. Wollte man nun diesen Reaktionsweg an Polymeren beschreiten, so war eine weitere Voraussetzung, daß die einzelnen Reaktionsschritte nur an den vorherbestimmten Stellen möglich waren. Demnach schieden Ausgangspolymere aus, die zusätzliche nitrierbare Gruppen, wie z.B. Aromaten enthielten. Auch schieden Polymere aus, die in der Matrix durch Säuren und Basen in der Wärme (Reaktionsbedingungen bei der Entacetylierung) leicht spaltbare Gruppierungen trugen. Polyester und Polyamide sind also als Ausgangspolymere ungeeignet.

Es boten sich Polymere als geeignet an, deren Matrices aus C-C-verknüpften Ketten bestanden.

Diese aufgeführten Bedingungen waren zunächst alle bei einem

Poly-p-aminostyrol erfüllt. Es war wahrscheinlich, daß sich dessen N-acetylierte Form gut in o-Stellung zur Acetylaminogruppe nitrieren ließ.

Als nächstes trat die Frage auf, ob an einem homopolymeren Poly-p-aminostyrol, das eventuell zur Erhöhung der mechanischen Stabilität leicht vernetzt war, der Ablauf der Reaktionen nicht allein aus räumlichen Gründen beeinträchtigt war. Daher erschien es als zweckmäßig, die reaktionsfähigen Zentren an der Matrix auseinanderzurücken. Dies konnte durch Copolymerisation mit einem geeigneten Partner geschehen.

Nach den getroffenen Aussagen durfte der Copolymerisationspartner des p-Aminostyrols keinen Aromaten enthalten, der mit nitriert worden wäre. So boten sich als geeignete Monomere die Acrylsäure, die Methacrylsäure und ihre Ester an. Acrylsäure selbst ist kein besonders guter Copolymerisationspartner. Acrylsäure- und Methacrylsäureester sind sehr polymerisationsfreudig und auch zur Copolymerisation im allgemeinen gut geeignet. Zu berücksichtigen war bei der späteren Durchführung der Reaktionen an den Copolymeren lediglich, daß unter der Einwirkung von Säuren und Basen in der Wärme bei längeren Reaktionszeiten, wie es bei der Entacetylierung notwendig war, die Ester verseift wurden.

Die Copolymerisationsfähigkeit von langkettigen Estern der Acrylsäuren und ihrer Derivate mit p-Aminostyrol hat W.E. Cattin (97) festgestellt. Als geeigneter Vernetzer zur Besserung der mechanischen Stabilität für solche Copolymere kam p-Divinylbenzol infrage, das aber nur in geringen Molprozenten verwendet werden durfte, um bei der Nitrierungsreaktion nicht störend in Erscheinung zu treten.

Japanische Autoren (98) haben festgestellt, daß Poly-p-aminostyrol in Gegenwart von Benzoylperoxid und anderen Oxidationsmitteln, wie z.B. Chinonen, einer spontanen oxidativen Vernetzung unterliegt. Daher kam als Initiator für die radikalische Polymerisation und Copolymerisation des p-Aminostyrols nur ein nicht oxidierender Initiator in Betracht, wie z.B. das Azodiisobuttersäurenitril.

5.2.1. Aufbau des 1H-Benztriazolsystems an Poly-p-aminostyrol

Das einfachste Ausgangspolymere, an dem durch polymeranaloge

Umsetzungen der 1H-Benztriazol-Rest zu synthetisieren möglich schien, war das Poly-p-aminostyrol.

Über die Polymerisation des p-Aminostyrols ist wenig in der Literatur veröffentlicht worden. Das findet sicherlich seine Erklärung darin, daß diese Polymerisation sehr schlecht und nur zu niedrigen Polymerisationsgraden verläuft.

Erwähnt ist die Entstehung eines oligomeren p-Aminostyrols von G. Bender (99) als Hauptprodukt bei der Reduktion von p-Nitrozimtsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure und von A. Bernthsen (100) bei der thermischen Decarboxylierung von p-Aminozimtsäure. Charakterisiert wurde dieses Oligomere mit einem Schmelzbereich von 76 - 81°C. M. Martynoff (101) vollzog diese Reaktion von A. Bernthsen (100) nach und polymerisierte dieses Oligomere thermisch bei 170° weiter, wobei er ein bei 105-120°C schmelzendes Produkt erhielt. Nach kryoskopischen Bestimmungen definierte er dieses Produkt als Pentameres.

Zum Polymerisationsverhalten von Styrol-Derivaten stellte V.V. Razumovskii (102) fest, daß die Einführung von Br-, OCH₃- und NH₂-Substituenten in Styrol dessen Polymerisationsgrad erniedrigen. Unterstützt wird dieses von M.M. Koton (103), der anhand kinetischer Messungen zu dem Ergebnis kam, daß die Polymerisation von Styrol durch eine p-NO₂-Gruppe beschleunigt wird, während eine p-NH₂- oder p-N(CH₃)₂-Gruppe die Polymerisation verzögert. Er konnte p-Aminostyrol nur schwierig bei 150°C zu einem braunen transparenten Oligomeren umsetzen.

Diese Literaturangaben ließen es bereits unwahrscheinlich erscheinen, daß ein brauchbares Homopolymeres des p-Aminostyrols gefunden werden konnte. Zur Orientierung wurden trotzdem einige radikalische Polymerisationsversuche unternommen, um die Reaktionsfolge, die zum Aufbau des Benztriazols führen sollte, zu erproben.

5.2.1.1. Polymerisation von p-Aminostyrol

Das p-Aminostyrol, 15, wurde nach der Methode von S. Sabetay und T. Mintsou (105) durch Destillation von β -(4-Aminophenyl)-äthylalkohol, 1.2., mit gepulvertem Kaliumhydroxid im Vakuum synthe-

tisiert.

Um zu vermeiden, daß die Aminogruppe an der Polymerisation des p-Aminostyrols beteiligt wurde (104), wurde auf eine thermische Polymerisation, deren Mechanismus unübersichtlich bleibt, verzichtet. Es wurde das p-Aminostyrol radikalisch in Substanz und radikalisch in Lösung mit AIBN polymerisiert.

Die Substanzpolymerisation erfolgte im Laufe von 72 Stunden bei Temperaturen von 60 bis 70°C. Das leicht gelblich gefärbte Produkt wurde nach Zerkleinerung mit Benzol extrahiert. Der unlösliche Rückstand wurde aus verd. Salzsäure mit Natronlauge umgefällt. Das alkalifrei gewaschene Polymere P 1.0. hatte einen Erweichungspunkt von $\sim 145^{\circ}\text{C}$ und schmolz bei $\sim 155^{\circ}\text{C}$. Es war in Benzol, Methanol, Aceton und DMSO unlöslich und nahezu farblos.

Die Lösungspolymerisation des p-Aminostyrols wurde in Xylol 24 Std. bei 60°C und 48 Std. bei 70°C durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde in Methanol eingegossen, wobei nur wenig ausfiel. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde in verd. Salzsäure gelöst und mit verd. Natronlauge ausgefällt. Das fast farblose Oligomere P 2.0. ist etwas löslich in Aceton und Benzol und löslich in heißem DMSO. Bis 135°C ist es vollständig geschmolzen.

Die IR-Spektren der beiden oligomeren p-Aminostyrole P 1.0. und P 2.0. sind miteinander identisch und stimmten bis auf geringe Abweichungen mit dem Spektrum des später beschriebenen Polyaminostyrols P 3.0. überein. Deutlich waren die olefinischen CH-Banden aus dem Spektrum des p-Aminostyrols (ν_{CH} : 3080 - 3000 cm^{-1} , γ_{CH_2} : 1410 cm^{-1} , γ_{CH} : 980 u. 890 cm^{-1}) nicht mehr vorhanden. Dafür traten ν_{CH} : 2840 - 2910 cm^{-1} und δ_{CH} : 1440 cm^{-1} auf. Die p-ständige Aminogruppe wurde an den Banden ν_{NH} : 3420 und 3350 cm^{-1} , δ_{NH} : 1615 cm^{-1} und ν_{CN} : 1265 cm^{-1} erkannt.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Oligomeren wurden ihre MS-Spektren herangezogen. Neben anderen Bruchstücken waren die Vielfachen der Massen der Monomereinheiten m/e (119)_n zu beobachten. Bei 400°C war neben höheren Massen noch m/e 595 (n=5) zu sehen. Der zu diesen Aussagen zusätzlich herangezogene Vergleich der

Erweichungs- und Schmelzpunkte mit denen der Literatur (S.51) ließ den Schluß zu, daß besonders die radikalische Polymerisation in Substanz Oligomere mit mehr als 5 Monomereinheiten lieferte.

5.2.1.2. Aufbau des Benztriazolsystems an oligomerem p-Aminostyrol

Der Aufbau des Benztriazolsystems an dem Substanzpolymeren P 1.0. wurde mit den in folgendem Abschnitt 5.2.2. genau beschriebenen Reaktionen vorgenommen (vgl. Bild VI), die hier nur kurz skizziert werden: Acetylierung der Aminogruppe mit Acetanhydrid, wobei sich das Acetylierungsprodukt löste; Nitrierung mit Diacetylorthosalpetersäure zu einem rotbraunen amorphen Pulver; Entacetylierung mit halbkonzentrierter Salzsäure und Reduktion der Nitrogruppe mit Dithionit. Die Diazotierung und Ringschlußreaktion erfolgte mit Nitrit in salzsaurem Medium. Da die genannten Reaktionen nicht quantitativ ablaufen, konnte man dem Endprodukt P 1.5. nicht die Struktur eines Poly-5(6)-vinylbenztriazols zuschreiben. Da besonders die Ringschlußreaktion aus den in Abschnitt 3.1.3.1. dargelegten Gründen unbefriedigend ablaufen würde, waren als Substituenten an der C-C-Kette neben dem Benztriazolyl-[5(6)] - auch 3,4-Dihydroxyphenyl-Gruppen zu erwarten (vgl. Abschnitt 5.2.2.6.).

Das IR-Spektrum von P 1.5. zeigte mit breiten Banden, daß starke Assoziationen innerhalb oder zwischen den Molekülen auftraten. Es waren aber auch die typischen NH-Banden des 1H-Benztriazols zwischen 2300 und 3200 cm^{-1} und 1515 cm^{-1} vorhanden. Wegen der guten Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem von P 3.5. wird es in Abschnitt 5.3. interpretiert (S.78).

Die Elementaranalyse von P 1.5. zeigte, daß etwa 35 % Benztriazoleinheiten aus dem p-Aminostyrol entstanden waren (ber. N 28.95, gef. N 10.02) - unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff nur als Triazolstickstoff vorlag. Im thermischen Verhalten dieses Oligomeren P 1.5. zeigte sich eine wesentlich größere Stabilität als beim oligomeren p-Aminostyrol P 1.0. . Bis 310°C war kein Erweichen und kein Schmelzen, nur beginnende Zersetzung

zu beobachten.-Diese Versuche zeigten, daß es möglich war, an polymeren p-Aminostyrolen durch polymeranaloge Umsetzungen das Benztriazolsystem aufzubauen.

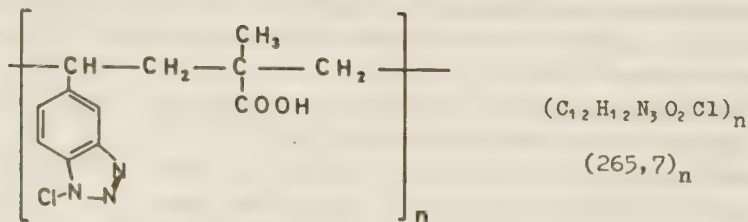
5.2.2. Aufbau des Benztriazolsystems an Copolymeren aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester

Wie bereits in 5.2. (S. 49) erwähnt, hatte der Copolymerisationspartner des p-Aminostyrols die Aufgabe, einen räumlichen Abstand der reaktiven Einheiten im Polymeren herzustellen. Nach den Feststellungen aus 5.2.1. war es außerdem wichtig, daß durch Copolymerisation Polymere des p-Aminostyrols mit höheren Polymerisationsgraden erhalten werden konnten.

Als Copolymerisationspartner wurde Methacrylsäuremethylester ausgewählt. Er besitzt gute Polymerisations- und Copolymerisationseigenschaften. Die räumliche Ausdehnung der Methylestergruppierung sollte die Drittsubstitution am benachbarten Benzolring nicht behindern.

Zur Darstellung der Copolymeren wurde ein molares Verhältnis der Monomerbausteine p-Aminostyrol zu Methacrylsäuremethylester von 1 : 1 gewählt. Der Syntheseweg, der durch polymeranaloge Umsetzungen zum Benztriazolsystem an diesen Copolymeren führen sollte, ist in Bild VI idealisiert dargestellt (S. 55).

Würde jede der vorgesehenen Reaktionen quantitativ ablaufen, so würde ein polymeres Reagenz der idealisierten Struktur erhalten



werden. An 265,7 g des Harzes würden 1 Mol aktives Chlor gebunden sein, d.h. das angestrebte polymere Reagenz hat eine theoretische Kapazität von 3.76 mg-Atom Cl pro g Harz, oder bezogen auf die Redoxkapazität 7.52 mval pro g Harz. Berücksichtigt man,

daß in der Praxis keine quantitativ verlaufenden Reaktionen am Polymeren zu erzielen sind, so sollten trotzdem polymere Reagenzien mit ausreichender Kapazität erhalten werden.

5.2.2.1. Darstellung von Copolymeren aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester

Orientierende Vorversuche zur Copolymerisation von p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester haben ergeben, daß man Copolymere genügender Stabilität bereits bei Vernetzergehalten von 0 bis 2 Mol% erhielt. Als Vernetzer wurde reines p-Divinylbenzol (DVB) verwendet, das aus dem Isomerengemisch nach der Methode von R.H. Wiley (106) erhalten wurde. Die prozentuale Angabe des Vernetzergehaltes bezieht sich auf die molare Summe der Monomerbausteine, die die kleinste Grundeinheit des Copolymeren bilden.

Als Polymerisationsmethoden wurden die Lösungspolymerisation und die Polymerisation in Substanz gewählt.

Das Copolymere P 4.0. : p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester wurden ohne Vernetzer im molaren Verhältnis 1 : 1 in Substanz mit AIBN als Initiator copolymerisiert. Die Reaktion wurde im Bombenrohr unter Stickstoff bei 50 - 70°C durchgeführt. Es resultierte ein durchscheinendes, bräunlich gefärbtes, sprödes Produkt, das nach dem Zerkleinern (≤ 0.7 mm) mit Methanol extrahiert wurde. Nach dem Trocknen verblieben 75 % der eingesetzten Monomeren als Copolymerisat, das nahezu farblos war, in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, aber gut quellbar in Methanol, Benzol, DMF und DMSO war. Sein Erweichungspunkt lag zwischen 170 und 175°C.

Das Copolymere P 5.0. wurde durch Copolymerisation in Substanz gewonnen, indem äquimolare Mengen p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester mit 1 Mol% p-DVB als Vernetzer polymerisiert wurden. Bei gleichen Polymerisationsbedingungen wie bei P 4.0. , d.h. gleicher Initiatormenge, gleiche Reaktionstemperatur und -zeit, wurde ein durchscheinendes, gelblich gefärbtes, sehr hartes und sprödes Produkt erhalten. Nach dessen Zerkleinerung (≤ 0.7 mm) und Extraktion mit Methanol, in dem es gut quoll, ergab sich ein hellgelbes Pulver (73 % Ausbeute bezogen auf die eingesetzten Monomeren), das in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war,

bis 300°C keinen Erweichungspunkt, aber durch Braunfärbung eine Zersetzung oder oxidativen Abbau zeigte.

Zur Gewinnung eines dritten Copolymeren P 6.0. wurde eine Lösungspolymerisation durchgeführt. Äquimolare Mengen der Ausgangsmonomeren wurden mit 2 Mol% p-DVB in Xylol mit AIBN radikalisch polymerisiert. Nach 20 Std. Polymerisationsdauer bei 50°C war die Lösung noch klar, während sich bei 60°C ein Niederschlag zu bilden begann. Bei 70°C wurde die Polymerisation vervollständigt. Es resultierte ein farbloses, leicht gequollenes Polymerisat, das in Methanol eingerührt wurde. Nach Extraktion mit Methanol und Äther war das Copolymere ein farbloses Pulver (70 % Ausbeute), das in Aceton unlöslich und unquellbar, in Methanol, Benzol, DMF und DMSO unlöslich, aber quellbar war. Im Temperaturverhalten dieses Copolymerisates war keine Veränderung bis 300°C zu bemerken.

Wegen der Unlöslichkeit aller drei Copolymerer konnten keine Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden.

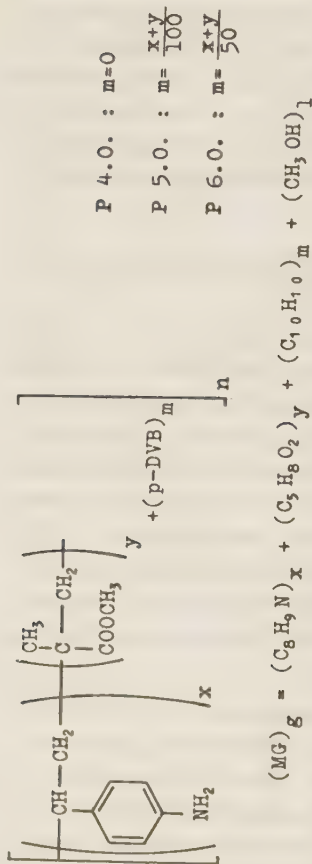
Zur Charakterisierung dieser drei Copolymeren P 4.0., P 5.0., P 6.0. wurden die quantitativen Elementaranalysen ausgewertet, die in Tabelle VI wiedergegeben sind. Bei idealem Verlauf der Polymerisation mußte sich der Grundbaustein der Copolymeren aus je einem Molekül p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester zusammensetzen, die Parameter x und y in Tab. VI mußten 1 sein. Für die Copolymeren P 5.0. und P 6.0. mußte bei der Berechnung der CNH-Werte noch der Vernetzergehalt (Parameter m) berücksichtigt werden. Der Ausdruck $(MG)_g$ ist eine rein rechnerische Größe und gibt das durchschnittliche Molekulargewicht des kleinsten Grundbausteins der Copolymeren an.

Vergleicht man die für die 1 : 1 Copolymeren berechneten CHN-Werte mit den experimentell ermittelten, so sind Abweichungen festzustellen. Zum ersten konnte man bemerken, daß bei allen drei Copolymeren Restmethanol von der Extraktion zurückgeblieben war, da die Trocknung der Harze im Vakuum nur bei Raumtemperatur vorgenommen wurde. Das Methanol konnte durch Wasserstoff-Brückenbindung zur Ketogruppe des Esters oder zur Aminogruppe gebunden werden. Daß in P 6.0. weniger Methanol als in den beiden anderen Copolymeren eingeschlossen war, lag daran, daß dieses Harz

noch mit Äther extrahiert wurde.

Als zweites ging aus der Elementaranalyse hervor, daß bei den Substanzcopolymeren P 4.0. und P 5.0. die Monomerbausteine p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester etwas ungleich im Verhältnis 10 zu 11 polymerisierten, während das Lösungspolymere P 6.0. regelmäßig aus den Monomeren aufgebaut war.

Tabelle VI:



Nr.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) _g	x	y	m	l
P 4.0.	ber. 71,20	7,81	6,39	219,29	1	1	0	0
	gef. 68,60	7,90	5,54					
	ber. 68,54	8,13	5,71	245,32	1	1,1	0	0,5
P 5.0.	ber. 71,45	7,81	6,31	221,89	1	1	0,02	0
	gef. 68,59	7,86	5,60					
	ber. 68,79	8,13	5,64	247,93	1	1,1	0,02	0,5
P 6.0.	ber. 71,69	7,81	6,24	224,50	1	1	0,04	0
	gef. 70,20	7,62	6,13					
	ber. 70,51	7,97	6,02	232,51	1	1	0,04	0,25

Die IR-Spektren der drei Copolymeren waren untereinander nahezu identisch. Nur die beiden Banden für die NH-Valenzschwingungen primärer Amine bei 3355 und 3220 cm^{-1} waren etwas unterschiedlich breit, da offenbar Assoziationen auftraten. Eine Bande bei 3430 cm^{-1} war in P 6.0. der OH-Valenzschwingung des Methanols zuzuordnen, die bei P 4.0. und P 5.0. zu einer breiten Bande mit den NH-Schwingungen überlagerte. Diese Beobachtung stimmte mit dem unterschiedlichen Methanol-Gehalt der Copolymeren überein.

In allen IR-Spektren gleichmäßig vertreten und charakteristisch für die Copolymeren waren folgende Banden: 1625 cm^{-1} NH-Deformationsschwingung und 1280 cm^{-1} CN-Schwingung für primäre Amine; 1720 cm^{-1} C=O-, 1125 und 1200 cm^{-1} C-O-Valenzschwingung des gesättigten Esters; 2975 , 2940 und 2840 cm^{-1} CH-Valenz- und 1385 cm^{-1} C-CH₃-Valenzschwingungen; eine starke Bande bei 830 cm^{-1} (CH-Kippschwingung) zeigte einen 1,4-disubstituierten Aromaten.

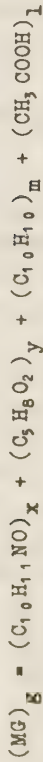
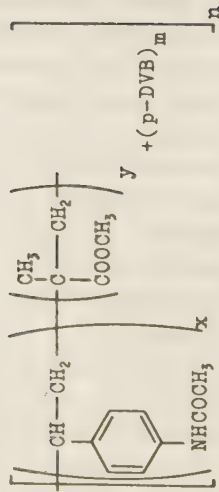
5.2.2.2. Darstellung von Copolymeren mit 4-Acetylamino- styrol-Einheiten

Der erste Reaktionsschritt zum Aufbau des Benzotriazol-Systems an den beschriebenen Copolymeren war die Einführung einer Schutzgruppe. Alle drei Copolymeren wurden deshalb mit Acetanhydrid N-acetyliert, wobei ihre Suspensionen im Reaktionsmedium unter Rückfluß erhitzt wurden. Das unvernetzte P 4.0. quoll dabei sehr stark zu einem glasigen, aber noch körnigen Produkt, das mit 1 Mol% p-DVB vernetzte P 5.0. quoll gut und das mit 2 Mol% p-DVB vernetzte Copolymere P 6.0. quoll deutlich weniger.

Nach der Reaktion wurden die entstandenen Copolymeren P 4.1., P 5.1. und P 6.1. in Eiswasser eingerührt, nach Filtration mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Acetylierungsreaktionen waren, wie die Tabelle VII ausweist, in allen Fällen quantitativ verlaufen. Die Werte der CHN-Analysen ließen bei allen Polymeren den Schluß zu, daß unter den angewandten Bedingungen noch Essigsäure im Molekülverband verblieb. Bei Trocknung bei 80°C im Vakuum verringerte sich der Gehalt an Essigsäure (s. Tab. VII). Diesen Befund bestätigten auch die IR-Spektren,

Tabelle VII:



1) nach den Ergebnissen in Tab. VI
gilt für:

P 4.1.: x : y = 1 : 1,1

P 5.1.: x : y = 1 : 1,1

P 6.1.: x : y = 1 : 1

Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	x ¹⁾ y	m	l	U [%] ⁴⁾
P 4.1.	P 4.0.	ber. 68,61	7,36	5,16	271,34	1	1,1	0	100
		gef. 65,84	6,99	4,60					
		ber. 65,76	7,29	4,65	301,37	1	1,1	0	
P 5.1.	P 5.0.	ber. 68,83	7,36	5,11	273,95	1	1,1	0,02	100
		gef. 65,67	7,53	4,36					
		ber. 65,99-65,48	7,29	4,61-4,52	303,97- 309,98	1	1,1	0,02	
P 6.1.	P 6.0.	ber. 69,40	7,34	5,26	266,54	1	1	0,04	100
		gef. 2) 65,54	7,06	4,88					
		ber. 65,89-65,39	7,25	4,63-4,54	302,57- 308,58	1	1	0,04	
		gef. 3) 67,53	7,26	4,91					
		ber. 67,56	7,25	4,92	284,2	1	1	0,04	100

2) Trocknung bei 20°C im Vakuum

3) Trocknung bei 80°C im Vakuum

4) Die Umsätze sind auf den Reaktionsschritt bezogen, der in den Spalten 2 nach 1 gekennzeichnet ist.

die von allen drei acetylierten Copolymeren übereinstimmten. Nur die Breite der NH-Valenzschwingungsbanden bei 3400 cm^{-1} und der CO-Absorptionsbanden bei 1700 cm^{-1} war unterschiedlich: je mehr Gehalt an Essigsäure, desto breiter die Banden, hervorgerufen von H-Brückenbindungen.

Die wichtigsten neu aufgetretenen IR-Banden der Copolymeren

P 4.1. , P 5.1. und P 6.1. im Vergleich zu den der nicht-acetylierten Ausgangspolymeren waren: 3400 cm^{-1} ν NH für sekundäre Amide; 3120 cm^{-1} ν NH (assoziiert); 1670 cm^{-1} ν CO (Amidbande I); 1530 cm^{-1} (Amidbande II); 1290 cm^{-1} (Amidbande III). Nicht mehr vorhanden waren die für primäre Amine typischen δ NH-Adsorptionen bei 1625 cm^{-1} .

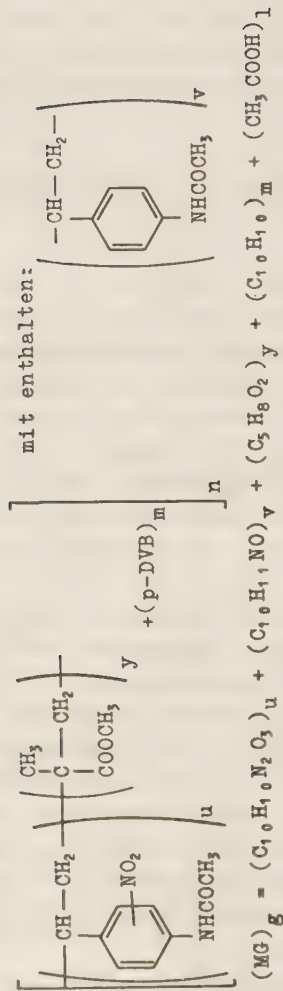
5.2.2.3. Darstellung von Copolymeren mit 3-Nitro-4-acetylaminostyrol-Einheiten

Da die Copolymeren P 4.1. , P 5.1. und P 6.1. in Acetanhydrid gut bis sehr gut quollen, wurde zur Einführung der Nitrogruppe eine bei niedermolekularen Verbindungen erprobte Methode, die Nitrierung mit Diacetylorthosalpetersäure in Acetanhydrid, gewählt. Dazu wurde das jeweilige Harz in Acetanhydrid bei Raumtemperatur mehrere Stunden vorgequollen und zu der Suspension die Diacetylorthosalpetersäure bei bis zu 45°C zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde in Eiswasser eingerührt, wobei die nitrierten Copolymeren P 4.2. , P 5.2. und P 6.2. als tiefgelbe körnige Produkte anfielen.

Zur Charakterisierung der nitrierten Copolymeren wurden wiederum die Elementaranalysen der mit Wasser gewaschenen und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkte herangezogen. Tabelle VIII, die die Zusammensetzung dieser Copolymeren wiedergibt, zeigt, daß die Nitrierungsreaktion bis zu 90 % stattgefunden hatte. Es konnte jedoch nicht eindeutig gesagt werden, zu welchem Anteil die NO_2 -Gruppe in o-Stellung zur 4-Acetylaminogruppe und in welchem sie in m-Stellung zu ihr eingeführt wurde. Aus Vergleichen der Reaktion an entsprechenden niedermolekularen Verbindungen konnte man dieses Verhältnis auf etwa 75-85 zu 25-15 % schätzen.

Bei der Berechnung der Zusammensetzung der Copolymeren nach der Nitrierung und aller weiterer Umsetzungen war stets zu beachten,

Tabelle VIII:



Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	u ¹⁾	v ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	l	U [%]
P 4.2.	P 4.1.	gef. 57,82 ber. 58,35-57,97	6,35 6,22-6,16	7,51 7,63-7,79	339,62-341,87	0,85-0,90	0,15-0,10	1,1	0	0,5	85-90
P 5.2.	P 5.1.	gef. 59,29 ber. 59,34-58,94	6,30 6,28-6,18	7,48 7,55-7,70	333,97-336,22	0,80-0,85	0,20-0,15	1,1	0,02	0,4	80-85
P 6.2.	P 6.1.	gef. 58,58 ber. 58,98-58,71	5,75 6,11-6,05	8,03 7,95-8,35	307,79-325,05	0,85-0,90	0,15-0,10	1	0,04	0,3	85-90

¹⁾ nach Tab. VI gilt für P 4.2.: m = 0, u + v = 1 und y = 1,1
für P 5.2.: m = 0,02, u + v = 1 und y = 1,1
für P 6.2.: m = 0,04, u + v = 1 und y = 1,1

daß in den Grundbausteinen die Summe der aus dem p-Aminostyrol-Anteil x hervorgegangenen Reaktionsprodukte zum Methacrylsäuremethylester-Anteil y im gleichen Verhältnis stehen mußte wie x zu y, das in Tab. VI, S.58 ermittelt wurde.

Die IR-Spektren der nitrierten Copolymeren P 4.2. , P 5.2. und P 6.2. zeigten im Vergleich zu den der nicht nitrierten die für NO_2 -Gruppen am Aromaten charakteristischen Banden bei 1535 und 1345 cm^{-1} für die asymmetrischen Valenzschwingungen der N-O-Bindungen. Die Amidbande I war von 1670 nach 1710 cm^{-1} verschoben worden.

5.2.2.4. Darstellung eines Copolymeren mit 3-Nitro-4-aminostyrol-Einheiten

Bei der Darstellung der 5(6)-Alkyl-1H-benzotriazole wurde bereits darauf eingegangen (Abschn. 3.1.3.1.), daß der Verlauf der Ringschlußreaktion von diazotierten 1,2-Diamino-4-alkylbenzolen abhängig von der Alkylkettenlänge ist. Es wurden deshalb die 5(6)-Alkyl-1H-benzotriazole über die 3-Amino-4-acetyl-amino-alkylbenzole und 1-Acetyl-5-alkylbenzotriazole synthetisiert.

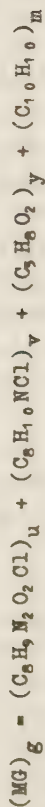
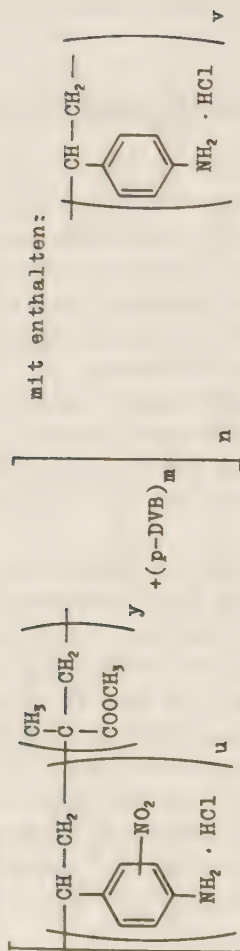
Da in den vorliegenden Polymeren nicht ohne weiteres abzuschätzen war, welchen Einfluß die -C-C-Kette auf den Verlauf der Ringschlußreaktion ausüben würde, sollten zum Vergleich beide Wege (vgl. Bild VI), die zum 1H-Benzotriazol führen, begangen werden (S. 55).

An dem Copolymeren P 6.2. sollte die o-Diaminogruppe synthetisiert werden: Dazu wurde dieses mit konz. Salzsäure in der Wärme behandelt, wobei die Acetylgruppe abgespalten und die o-Nitroamino-Formation P 6.3. gebildet wurde. Das Amin fiel hierbei in Form des Hydrochlorids an. Der Ester der Methacrylsäurekomponente wurde nicht gespalten, da keine typischen Banden für eine Carboxylgruppe im IR-Spektrum auftraten.

Im Vergleich zu P 6.2. waren im IR-Spektrum von P 6.3. deutliche Änderungen festzustellen: 1315 cm^{-1} : C-N-Valenzschwingung für primäre aromatische Amine; 2120 - 2260 cm^{-1} mehrere starke Banden für NH-Valenzschwingungen und 1670 cm^{-1} NH-Deformationsschwingungen der NH_3^+ -Gruppe.

In Tabelle IX sind die im Copolymeren P 6.3. enthaltenen Gruppier-

Tabelle IX:



Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) _g	u ¹⁾	v ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	U [%]
P 6.3.	P 6.2.	gef. 54,05 ber. 53,80- 53,34	5,88 5,91- 5,85	8,33 8,66- 8,83	299,21- 301,46	0,85- 0,90	0,15- 0,10	1	0,04	100

¹⁾ nach Tab. VI gilt für P 6.3. : m = 0,04 , u + v = 1 und y = 1

rungen wiedergegeben. Aus den experimentellen CHN-Werten konnte näherungsweise eine Zusammensetzung des Copolymeren ermittelt werden, die durch die Parameter u, v, y und m beschrieben werden konnte. Die Summe der Parameter u und v mußte dabei zu y stehen wie x zu y in Tabelle VI ($u+v=1, y=1$). Aus dem Vergleich des x-Wertes von P 6.2. (Tab. VIII) mit dem n-Wert von P 6.3. (Tab. IX) ergab sich ein nahezu quantitativer Verlauf der Entacetylierungsreaktion.

5.2.2.5. Darstellung eines Copolymeren mit 3,4-Diaminostyrol-Einheiten

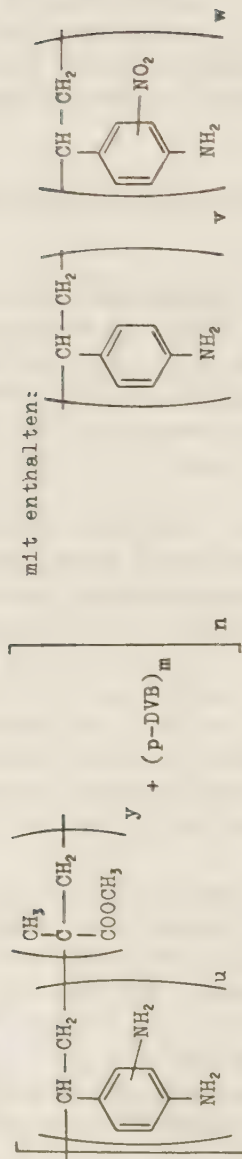
Als Reduktionsmittel zur Reduzierung von Nitrogruppen an Polymeren kamen solche infrage, die nach beendeter Reaktion glatt mit ihren Oxidationsprodukten von den Polymeren wieder getrennt werden konnten. Deshalb fielen zur Reduktion des Polymeren P 6.3. alle Reduktionsmittel aus, die selbst schwer löslich waren, schwer lösliche Reaktionsprodukte bildeten oder unlösliche Katalysatoren benötigten.

Für die hier vorzunehmende Reduktion der NO_2 -Gruppe bot sich Natriumdithionit an, das in ammoniakalischem Medium bereits von G. Manecke und S. Singer (107) für eine derartige Reduktion an Polymeren verwendet wurde. Das die 3-Nitro-4-aminophenyl-Substituenten enthaltende Copolymere P 6.3. wurde dazu in Wasser suspendiert, ammoniakalisch gemacht und mit gelöstem Dithionit versetzt. Die Reduktion wurde von 20 bis 80°C bei steigender Temperatur durchgeführt. Der Verlauf der Reduktion ist an einer Farbänderung zu verfolgen gewesen, wobei sich die anfänglich dunkelbraune Suspension langsam aufhellte und zum Ende fahlgelb wurde.

Wie ein in Tabelle X abgebildetes Formelschema zeigt, lagen nach der Reduktion die Bausteine u, v und w vor, deren Summe 1 sein mußte, wenn y ebenfalls 1 war (nach Tab. VI). Der Teil u setzte sich noch aus 3,4- und 2,4-Diaminophenyl-Gruppen zusammen, Teil v drückte die Unvollständigkeit der Nitrierung aus und war ein Maß für die Vollständigkeit der Reduktion.

Verglich man die Zahlenwerte für u aus Tab. IX und Tab. X, die sich aus den CHN-Analysen errechnen ließen, ergab sich, daß etwa

Tabelle X:



$$(\text{MG})_g = (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_u + (\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_v + (\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_w + (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_y + (\text{C}_{10}\text{H}_{10})_m + (\text{H}_2\text{O})_l$$

Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	u ¹⁾	v ¹⁾	w ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	l	U [%]
P 6.4.	P 6.3.	gef. 62,98	8,02	9,78	256,77- 259,02	0,75- 0,80	0,15- 0,10	0,05- 0,1	1	0,04	1	88- 94
		ber. 62,14- 62,68	7,80- 7,91	10,0 - 10,28								

¹⁾ nach Tab. VI gilt für P 6.4. : m = 0,04 , (u + v + w) = 1 und y = 1

88 - 94 % der NO_2 -Gruppen reduziert worden sind.

Im IR-Spektrum des Copolymeren P 6.4. fehlten die Banden für die C- NO_2 -Gruppe bei 1345 und 1535 cm^{-1} vollkommen. Daraus war auch auf den hohen Reduktionsgrad zu schließen. Die Carbonylschwingung für den gesättigten Ester bei 1720 cm^{-1} war weiterhin vorhanden. Wäre der Ester bei der Entacetylierung zu P 6.3. oder hier bei der Reduktion zu P 6.4. gespalten worden, müßte an dieser Stelle eine starke Carboxylatbande zu erkennen sein.

5.2.2.6. Darstellung eines Copolymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten

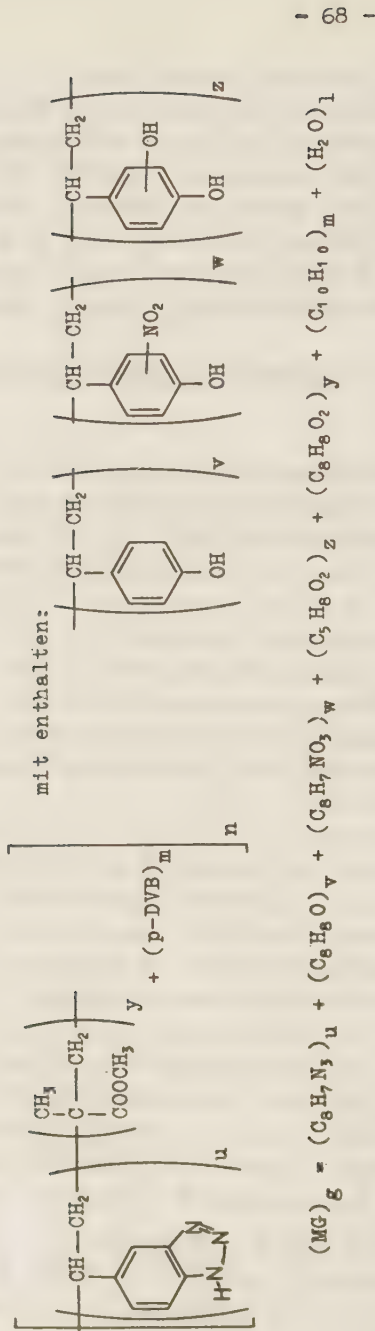
Aus dem Copolymeren mit 3,4-Diaminostyrol-Einheiten P 6.4. konnte das Copolymere mit 1H-Benztriazol-Einheiten P 6.5. durch Reaktion mit salpetriger Säure dargestellt werden, wobei - wie bei den Monomeren beschrieben - das diazotierte o-Diamin eine spontane intramolekulare Azokupplung einging.

Die Reaktion wurde so durchgeführt, daß das Polymere P 6.4. in ca. 15 %iger Essigsäure aufgeschlämmt und bei 0°C über mehrere Stunden hinweg mit einer wäßrigen Natriumnitritlösung versetzt wurde. Dann wurde noch längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden auch diejenigen Aminogruppen diazotiert, die nicht in o-Stellung zu einer weiteren Aminogruppe stehen. Aus diesen Diazoniumgruppen wurde in der Wärme Stickstoff abgespalten, wobei die Carbeniumionen nucleophil durch OH^- -Ionen abgesättigt wurden. So entstanden - wie Tabelle XI zeigt - aus den Gliedern v und w der Tab. X phenolische Gruppen. Zu diesen "Nebenprodukten" in dem Copolymeren P 6.5. kam noch ein weiteres, eine bisphenolische Komponente z, deren 2,4-Dihydroxyanteil aus dem 2-Nitro-Produkt (vgl. Nitrierung Tab. VIII) herzuleiten war und deren 3,4-Dihydroxyanteil dadurch entstand, daß o-Diaminoalkylbenzole bei der Umsetzung mit salpetriger Säure leicht N_2 abspalten (s. 3.1.3.1.).

Nimmt man einmal an, daß bei der Nitrierung (5.2.2.3.) ca. 20 % an Nitro-4-acetyl-amino-Produkt entstanden, so würde die Ringschlußreaktion mit etwa 55 - 61 % verlaufen sein. Dieser Wert

Tabelle XI:



Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	u ¹⁾	v ¹⁾	w ¹⁾	z ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	l	U [%] ²⁾
P 6.5.	P 6.4.	gef. 62,50 ber. 63,13- 63,70	6,90 6,70- 6,75	5,88 5,99- 6,43	254,76- 252,70	0,33- 0,37	0,15- 0,1	0,10- 0,05	0,43- 0,47	1	0,04	0,5	41- 46

1) nach Tab. VI gilt für P 6.5. : m = 0,04 , u+v+w+z = 1 , y = 1

2) bezogen auf die Bildung des Benztriazolsystems

stand in Einklang mit den Ausbeuten bei der Darstellung vergleichbarer monomerer 5(6)-Alkyl-1H-benztriazole (3.1.3.1.).

Das IR-Spektrum von P 6.5. wird in Abschn. 5.2.2.9. mit diskutiert (S. 73).

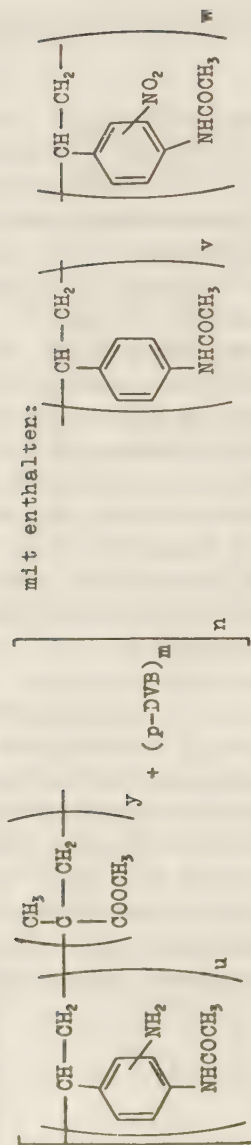
5.2.2.7. Darstellung von Copolymeren mit 3-Amino-4-acetylaminostyrol-Einheiten

Zur Darstellung des Benztriazols am Copolymeren nach dem zweiten oben skizzierten Weg über das 1-Acetyl-benztriazol enthaltende Copolymere wurde zunächst die NO_2 -Gruppe in den Copolymeren P 4.2. und P 5.2. nach der in 5.2.2.5. beschriebenen Methode reduziert. Im Verlaufe der Reduktion wurden die Copolymeren P 4.6. und P 5.6. wesentlich heller, bis sie am Ende eine fahlgelbe Farbe angenommen hatten und in getrockneter Form sandfarben waren.

Nach den in Tabelle XII zusammengestellten CHN-Analysen ist der Verlauf der Reduktion mit 90 - 95 % vonstatten gegangen. Das ursprünglich copolymerisierte p-Aminostyrol lag demnach in P 4.6. und P 5.6. als 3(2)-Amino-4-acetylaminostyrol-Komponente u, zu 10 - 15 % als 4-Acetylaminostyrol-Komponente v und zu etwa 5 % als 3(2)-Nitro-4-acetylaminostyrol-Komponente w vor. Die Summe dieser Komponenten mußte dem Anteil des p-Aminostyrols in den Copolymeren (Tab. VI) entsprechen, wobei vorausgesetzt wurde, daß bei den durchgeführten Reaktionen die Matrix keinen Abbau erlitten hat. Dafür lagen keinerlei Anzeichen vor.

Die IR-Spektren, die für die Copolymeren P 4.6. und P 5.6. übereinstimmten, zeigten keine Banden mehr, die der aromatischen NO_2 -Gruppe zuzuordnen waren. Im Vergleich mit dem Spektrum des 3,4-Diaminostyrol-Copolymeren P 6.4. wurde ersichtlich, daß die Banden bei 1665 cm^{-1} der NH-Deformationsschwingung primärer Amine zuzuordnen war und die CO-Absorption der Amide bei 1640 cm^{-1} lag. Eine neue Bande in P 4.6. und P 5.6. bei 1315 cm^{-1} für die C-N-Schwingung prim. aromatischer Amine zeigte das Amin ebenfalls an. Die neuen NH-Valenzbanden im Bereich $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ waren wegen der auftretenden Assoziationen breit ausgebildet.

Tabelle XII:



$$(\text{MG})_F = (\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_u + (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO})_v + (\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3)_w + (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_y + (\text{C}_{10}\text{H}_{10})_m + (\text{H}_2\text{O})_l$$

Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	u ¹⁾	v ¹⁾	w ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	l	U [%]
P 4.6.	P 4.2.	gef. 59,97 ber. 60,87- 61,32	7,22 7,41- 7,49	8,35 8,54- 8,74	303,62- 304,37	0,80- 0,85	0,15- 0,10	0,05- 0,1	1,1		1	89- 94
P 5.6.	P 5.2.	gef. 60,76 ber. 61,58- 61,72	7,35 7,49	7,95 8,25- 8,46	305,52- 306,22	0,80- 0,75	0,20- 0,15	0,05	1,1	0,02	1	~94

¹⁾ nach Tab. VI gilt für P 4.6. : u+v+w = 1, y = 1,1, m = 0
P 5.6. : u+v+w = 1, y = 1,1, m = 0,02

5.2.2.8. Darstellung von Copolymeren mit 1-Acetylbenztriazol-Einheiten

Wurden die Copolymeren P 4.6. und P 5.6. der Reaktion mit salpetriger Säure unterworfen, so reagierten alle primären Aminogruppen. Standen die in der ersten Stufe dieser Reaktion gebildeten Diazoniumgruppen in o-Stellung zu einer Acetylaminogruppe, so fand sofort intramolekulare Azokupplung unter Bildung des 1-Acetylbenztriazols (Tab. XIII - Glied u) statt. Standen die primär gebildeten Diazoniumgruppen jedoch in meta-Stellung zum Acetylaminosubstituenten, so wurden sie bei erhöhter Temperatur durch OH-Ionen nucleophil verdrängt, wobei Phenole entstanden.

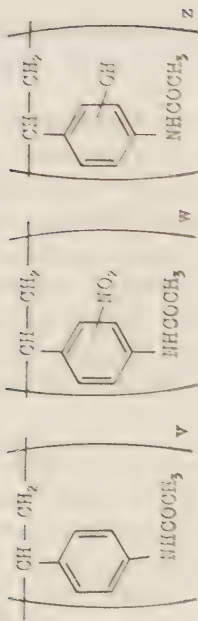
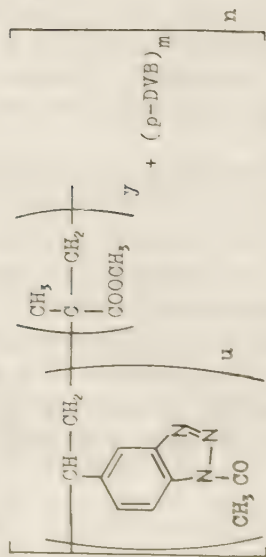
Bei der Umsetzung der Copolymeren P 4.6. und P 5.6. mit HNO_2 nach der in 5.2.2.6. beschriebenen Methode entstanden die in Tabelle XIII aufgeführten Copolymeren P 4.7. und P 5.7. der angegebenen Zusammensetzung. Daß nach dieser Reaktion die 1-Acetylbenztriazol-Komponente u nur zu 35 - 40 % vorlag, lag daran, daß die Reaktion der NH_2 -Gruppe nicht quantitativ verlaufen war (Glied w), daß die Nitrierung auch 2,4-Isomeres ergeben hatte (z) und nicht quantitativ abgelaufen war (Korrekturglied v).

Die IR-Spektren, die sich von P 4.7. und P 5.7. vollständig gliederten, waren denen von P 4.6. und P 5.6. ähnlich. Durch den Wassergehalt, der beim Trocknen im Vakuum bei 20°C im Molekülverband verblieb, traten breite Banden durch Assoziationen auf. Eindeutig konnte nur das Fehlen der Absorptionsbanden der primären Amine bei 3240 cm^{-1} und 1665 cm^{-1} festgestellt werden. Die CO-Valenzschwingung der N-Acetylgruppen lag bei 1670 cm^{-1} .

5.2.2.9. Darstellung von Copolymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten

Der Schritt von den 1-Acetylbenztriazol- zu den 1H-Benztriazol enthaltenden Copolymeren bestand aus einer Abspaltung der Acetylgruppe, die sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium vorgenommen werden konnte. Dabei wurden auch die sekundären Amide ($-\text{NHCOCH}_3$) gespalten, wie sie noch in den Komponenten v, w und z in Tab. XIII vorlagen. Die entstandenen NH_2 -Gruppen würden aber die Reaktion der 1H-Benztriazol-Gruppen mit positi-

Tabelle XIII:



$$g_{(MG)} = (C_{10}H_9N_3O)_u + (C_{10}H_9NO)_v + (C_{10}H_9N_2O_3)_w + (C_{10}H_9NO_2)_z + (C_5H_8O_2)_y + (C_{10}H_9)_m + (H_2O)_l$$

Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MS) g	u ¹⁾	v ¹⁾	w ¹⁾	z ¹⁾	y ¹⁾	m ¹⁾	l	d U [%]
P 4.7.	P 4.6.	gef. 61,70 ber. 61,88- 62,12	6,64 6,70	8,51 8,42- 9,12	299,40- 300,85	0,35- 0,40	0,15- 0,10	0,05- 0,10	0,35- 0,40	1,1		0,5	44- 47
P 5.7.	P 5.6.	gef. 62,74 ber. 62,40- 62,65	6,67 6,72	8,28 8,42- 8,76	301,00- 302,2	0,38- 0,42	0,20- 0,15	0,05	0,35- 0,38	1,1	0,02	0,5	51- 53

n) nach Tab. VI gilt für

2) bezogen auf die Bildung des Benzotriazolsystems

vom Halogen verfälschen und mußten deshalb elimiert werden. Zu diesem Zwecke wurde nach der Entacetylierung nochmals eine Diazotierung mit anschließender Verkochung der Diazoniumgruppe vorgenommen. Die dann zum Schluß in den Copolymeren vorliegenden Gruppierungen, die aus dem ursprünglich eingesetzten p-Aminostyrol entstanden waren, zeigt Tabelle XIV (S.74).

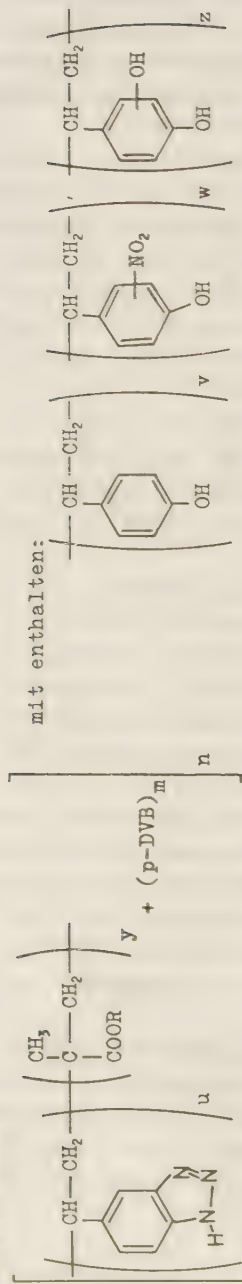
Bemerkenswert war, daß durch das Behandeln mit konz. Salzsäure zwar die N-CO-Bindung gespalten wurde, jedoch die O-CO-Bindung nur zum Teil angegriffen wurde. Bei der alkalischen Behandlung wurden beide Bindungen gespalten. Man konnte diese Vorgänge verfolgen, indem man die IR-Spektren der Copolymeren verglich: Die alkalisch verseiften Copolymeren zeigten in der sauren Form die Carbonyl-Valenzschwingung bei 1710 cm^{-1} ($-\text{COOH}$) und in der Salzform bei 1540 cm^{-1} und 1405 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$).

Die sauer verseiften Copolymeren zeigten in der H-Form eine breite Bande bei 1710 bis 1725 cm^{-1} für die Carbonyl-Absorptionen, während die Na-Form gleichintensive Carbonyl-Absorptionen bei 1720 cm^{-1} ($-\text{COOCH}_3$) und 1570 und 1380 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$) nebeneinander aufwies.

Aus den Elementaranalysen konnte geschlossen werden - was die IR-Spektren unterstrichen - daß die N-Entacetylierungs- und die Diazotierungs- und Verkochungsreaktionen zu P 4.5., P 4.5.1. und P 5.5. nahezu quantitativ abgelaufen sind. Die ermittelten und die in Tab. XIV für die angegebene Zusammensetzung berechneten CHN-Werte zeigten eine Struktur der Copolymeren, die durch die entsprechenden Parameter gekennzeichnet werden konnte. Daß die beschriebenen Copolymeren noch etwa gleichviel Restwasser enthielten, lag an ihrer Aufbereitungsmethode, ging aber deutlich aus den IR-Spektren und den Elementaranalysen hervor. Die Annahme einer 50 %igen Esterspaltung in P 4.5. bei der sauren Verseifung war willkürlich, durfte aber nach den vorliegenden Erkenntnissen zwischen 45 und 55 % angesetzt werden.

Eine Bestätigung für das Vorliegen der angegebenen Struktur von P 4.5.1. konnte einfach dadurch gewonnen werden, daß das Harz in die Salzform ($-\text{COONa}$ und $-\text{ONa}$) gebracht und quantitativ analysiert wurde. Für die Durchschnittswerte der in Tab. XIV für P 4.5.1. angegebenen Parameter ergab der Vergleich der be-

Tabelle XIV:



$$(\text{MG})_g = (\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_u + (\text{C}_8\text{H}_8\text{O})_v + (\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3)_w + (\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2)_z + (\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_m + (\text{H}_2\text{O})_l$$

Nr.	Ausgangs- polym.	C [%]	H [%]	N [%]	(MG) g	u ¹⁾	v ¹⁾	w ¹⁾	z ¹⁾	y ¹⁾ / ₂	m ¹⁾	l	U [%]
P 4.5. ³⁾	P 4.7.	gef. 62,42 ber. 61,60- 62,16	6,69 6,47- 6,55	6,55 6,64- 7,24	250,23- 252,48	0,40- 0,37	0,15- 0,10	0,05- 0,1	0,35- 0,40	1,1		0,5	100
P 4.5.1. 4)	P 4.7.	gef. 60,83 ber. 61,05- 61,41	6,47 6,25- 6,31	6,85 7,12- 7,22	242,52- 243,94	0,40- 0,38	0,15- 0,10	0,05- 0,1	0,38- 0,40	1,1		0,5	100
P 5.5. ⁴⁾	P 5.7.	gef. 62,12 ber. 61,70- 61,94	6,38 6,30 6,48	7,34 7,17- 7,48	244,32- 245,30	0,40- 0,42	0,20- 0,15	0,05	0,38- 0,35	1,1	0,02	0,5	100

1) nach Tab. VI gilt für P 4.5. und P 4.5.1. : $u+v+w+z = 1$, $y = 1,1$, $m = 0$,
für P 5.5. : $u+v+w+z = 1$, $y = 1,1$, $m = 0,02$

2) für P 4.5. wurde angenommen : $R = 0,55 \cdot \text{H} + 0,55 \cdot \text{CH}_3$, für P 4.5.1. und P 5.5. : $R = \text{H}$
3) nach saurer Verseifung
4) nach alkalischer Verseifung

rechneten mit den ermittelten CHN-Werten:

P 4.5.1. in Na-Form	ber.	C 51.21 %	H 4.50 %	N 5.82 %
	gef.	C 50.75 %	H 4.51 %	N 5.24 %

Dies bestätigte die angegebene Struktur des Copolymeren.

Die IR-Spektren aller 1H-Benztriazol-Einheiten enthaltenden Copolymeren (Tab. XI, Tab. XIV). P 4.5., P 4.5.1., P 5.5. und P 6.5. glichen sich sehr. Charakteristisch für das IR-Spektrum des monomeren 1H-Benztriazols waren die außerordentliche Vielfalt der NH-Valenzschwingungen im Bereich $3400 - 2300 \text{ cm}^{-1}$, die NH-Pendelschwingungen bei $710 - 790 \text{ cm}^{-1}$, eine scharfe NH-Deformationsschwingung bei 1515 cm^{-1} sowie Banden für konjugierte C=N- und C=C-Bindungen in Heterocyclen bei 1620 und 1590 cm^{-1} . Da bei den Copolymeren die Absorptionen bei $710 - 790 \text{ cm}^{-1}$ von denen der CH-Bindungen überlagert wurden, blieben als gut erkennbare charakteristische Absorptionen der Harze die zwischen 2300 und 3400 cm^{-1} und bei 1515 cm^{-1} . Erstere traten bei den Polymeren, wie auch bei manchen monomeren 1H-Benztriazolen, als breite Banden auf und verschwanden bei Substitution der NH-Gruppe vollkommen.

Als Ergebnis von 5.2.2.6. und 5.2.2.9. kann festgestellt werden, daß an Copolymeren, die 47 - 50 Mol% Poly-p-aminostyrol enthielten, in fünf Reaktionsschritten Copolymere synthetisiert werden konnten, die zu 18 - 20 Mol% Poly-5(6)-vinyl-1H-benztriazol aufwiesen.

5.3. Aufbau des Benztriazolsystems an handelsüblichem Polyaminostyrol

Ein anderes Polymere, das als Ausgangsmakromolekül für die Synthese des Benztriazolsystems geeignet erschien, war ein handelsübliches Polyaminostyrol, das durch Nitrierung von Polystyrol und Reduktion der Nitrogruppe erhalten wurde. Es war ein dunkelrotbraunes Produkt von einer Korngröße $< 100\mu$ und hatte keinen erkennbaren Erweichungspunkt bis $\sim 300^\circ\text{C}$. Es begann sich unterhalb von 300°C , wahrscheinlich unter Zersetzung, schwarz zu färben. Es war nicht löslich und nicht quellbar.

Dieses Polyaminostyrol war nicht einheitlich aufgebaut. Bei der

Nitrierung des Polystyrols wurde die 2- und die 4-Position substituiert. So ergab sich nach der Reduktion ein Polyaminostyrol, in dem die NH_2 -Gruppe in einem nicht bekannten Verhältnis in den beiden möglichen o- und p-Positionen zur Verknüpfungsstelle des Phenylringes mit der C-C-Kette stand. Diese Gegebenheit erschwerte eine quantitative Verfolgung der Reaktionsschritte, die zum Aufbau des Benzotriazolsystems notwendig waren. Es war vor allem nicht erkennbar, in welcher Position und zu welchem Anteil die Drittsubstitution des Phenylringes bei der Nitrierung des 2- oder 4-Acetylaminopolystyrols erfolgte. Aus diesen Gründen sollten nur das Ausgangspolymere P 3.0. und das Endprodukt der Reaktionskette P 3.5. einer quantitativen Betrachtung unterzogen werden.

Die Bildung der Zwischenstufen konnte qualitativ IR-spektroskopisch verfolgt werden.

Zur Charakterisierung des handelsüblichen Polyaminostyrols P 3.0. wurde ein quantitativer Stickstoff-Wert von 11.5 % bei der Elementaranalyse ermittelt, das sind 115 mg N pro 1 g Harz. Vom Hersteller wurde ein Wert von 3.5 mmol diazotierbarer Stickstoff pro 1 g Harz angegeben, das sind 98 mg N/g Harz. Aus der Differenz des ermittelten Gesamt-N-Wertes und des Amin-N-Wertes ergab sich eine Differenz von 17 mg N/g Harz, der auf den Stickstoff der nicht reduzierten NO_2 -Gruppen entfallen mußte. In Prozenten ausgedrückt, entfielen auf den Amin-Stickstoff 85 % und auf den Nitro-Stickstoff 15 %. Berechnete man das Polymere P 3.0. für diese Anteile, so ergab sich ein N-Wert von 11.4 %. Auch die berechneten C- und H-Werte stimmten mit den gefundenen überein: gef. C 77.2 %, H 6.96 %, N 11.5 % und berechnet für eine Zusammensetzung aus 85 - 90 % Amino-Komponente und 15 - 10 % Nitro-Komponente:

ber. C 77.7-78.7 %, H 7.0-7.2 %, N 11.3-11.5 %.

Das IR-Spektrum dieses Polyaminostyrols P 3.0. war relativ bandenarm. Es war dem des oligomeren p-Aminostyrols P 1.0., S. 52, sehr ähnlich und unterschied sich deutlich von dem IR-Spektrum des Polystyrols. Zu sehen waren die einer primären Amino-Gruppe zuzuordnenden Absorptionen bei 3430, 3120, 1620 und 1265 cm^{-1} .

5.3.1. Die Acetylierung des Polyaminostyrols P 3.0. erfolgte in der üblichen Weise mit Acetanhydrid und Acetylchlorid. Nach der Aufarbeitung zeigte das Polyacetylaminostyrol P 3.1. ein IR-Spektrum, das durch die Banden der $\text{CH}_3\text{-CO-N}$ -Gruppe charakteristisch verändert war: νNH : 3400 cm^{-1} , νCO : 1660 cm^{-1} (Amid I), 1530 cm^{-1} (Amid II), δCH_3 : $1410, 1370\text{ cm}^{-1}$. Die Amidbanden I und II stimmten sehr gut mit denen des p-Acetylaminostyrols überein.

5.3.2. Die Nitrierung des Polyacetylaminostyrols P 3.1. wurde in Acetanhydrid mit Diacetylorthosalpetersäure nach der in 5.2.2.3. angegebenen Methode durchgeführt. Die Farbe des Polymeren wurde während der Reaktion gelb-braun. Das hydrolysierte, gründlich gewaschene und getrocknete Polynitroacetylaminostyrol P 3.2., zeigte ein IR-Spektrum, das sich deutlich von dem des P 3.1. unterschied: die νNH -Absorption war etwas verschoben nach 3370 cm^{-1} , die C-NO_2 -Absorptionen traten stark bei 1350 und 1530 cm^{-1} auf und die CO -Bande (Amid I) war nach 1695 cm^{-1} verschoben.

5.3.3. Wie bei analogen Verbindungen erfolgte die Entacetylierung im stark sauren Medium mit konz. Salzsäure in der Wärme. Um zu verhindern, daß das Hydrochlorid des Amins anfiel, wurde nach Eingießen der Reaktionssuspension in Wasser ein pH 7-8 eingestellt. Nach der entsprechenden Aufarbeitung fiel ein gelb-braunes Polynitroaminostyrol P 3.3. an, dessen Konstitution im IR-Spektrum gut zu erkennen war. Die typischen Amidbanden sind nicht mehr vorhanden gewesen. Dafür traten Banden für prim. aromatische Amine bei 3370 und 3470 cm^{-1} (νNH), bei 1640 cm^{-1} (δNH) und bei 1260 cm^{-1} (C-N) auf.

5.3.4. Die Reduktion von P 3.3. zum Polydiaminostyrol P 3.4. erfolgte mit Natriumdithionit in ammoniakalischem Medium in der Wärme. Im Verlauf der Reduktion hellte sich das dunkle Polymere wesentlich auf und wurde hellbraun. Das IR-Spektrum zeigte im Vergleich zu dem des Polynitroaminostyrols P 3.3. einige auffallende Veränderungen: die νNH -Absorptionen waren zu kleineren Wellenzahlen 3370 und 3200 cm^{-1} erniedrigt, was auf gegenseitige Beeinflussung der Aminogruppen zurückzuführen war; gleiches galt für die δNH -Absorption bei 1625 cm^{-1} . Die die NO_2 -Gruppe anzeigende Bande bei 1530 cm^{-1} war gänzlich

verschwunden, während die bei 1350 cm^{-1} noch schwach vorhanden war.

5.3.5. Die Diazotierungs- und Ringschlußreaktion wurde am Polymeren P 3.4. so vorgenommen, wie in Abschnitt 5.2.2.6. beschrieben ist. Die zueinander o-ständigen Aminogruppen konnten über die Diazonium-Amino-Form zum Triazol reagieren, während anschließend isolierte NH_2 -Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt wurden. Nach diesen Reaktionen sollte die Polyäthylenmatrix $(\text{CHX}-\text{CH}_2)_n$ als Substituenten X C-Benztriazolyl-Einheiten und daneben Dihydroxyphenyl-, Nitrohydroxyphenyl- und Nitrophenyl-Reste tragen. Bei der Angabe dieser Substituenten ist etwas vereinfachend von der Annahme ausgegangen worden, daß bei der Synthese dieses Polymeren die Entacetylierungs-, die Diazotierungs- und Verkochungsreaktionen quantitativ stattgefunden haben. Das IR-Spektrum dieses Polymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten P 3.5. unterschied sich von dem des Polymeren P 3.4. deutlich. Es war sehr bandenreich und ließ die phenolischen OH-Gruppen durch Banden bei 3400 cm^{-1} , 1320 und 1200 cm^{-1} erkennen. Das 1H-Benztriazol wurde, wie in 5.2.2.9. bereits beschrieben, durch breite Banden zwischen 2300 und 3350 cm^{-1} (νNH) und eine δNH -Bande bei 1535 cm^{-1} angezeigt. Wurde das Polymere P 3.5. aus salzsaurem Medium isoliert, konnte man Salzbildung am Triazolstickstoff feststellen. Für eine -C-NHCl- -Gruppierung sprachen die Banden bei 2260 und 2130 cm^{-1} , die nach Neutralisation nicht mehr vorhanden waren.

Wie erwähnt, konnte das Benztriazol nur aus den o-Phenylendiaminen gebildet werden, deren Stellung zur C-C-Kette nicht einheitlich war. Nach den Substitutionsmöglichkeiten waren 4(7)- und 5(6)-Benztriazolyl-Stellungen zur C-C-Kette möglich.

Daß die Reaktionsfolge zum Benztriazol nicht in allen Stufen quantitativ verfolgt werden konnte, lag bei den verschiedenen Möglichkeiten der Drittsubstitution an dem Polymeren P 3.0. auf der Hand. Es wurde deshalb darauf verzichtet, dieses Polymere mit 1H-Benztriazol-Einheiten P 3.5. quantitativ zu beschreiben. Die neben den Benztriazol-Resten überwiegend vorliegenden Substituenten wurden bereits genannt.

Eine Bestimmung der 1H-Benztriazol-Einheiten konnte nur über die 1-Chlor-Verbindung vorgenommen werden, Abschnitt 6.1.

5.4. Umsetzung von Polystyrol mit 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid

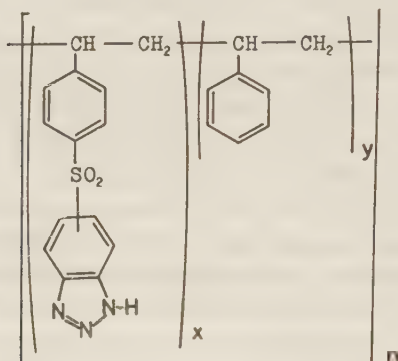
Eine weitere Möglichkeit, Polymere zu synthetisieren, die das Benztriazolsystem enthalten, wurde darin gesehen, ein geeignetes Benztriazol-Derivat mit einer vorgefertigten polymeren Matrix zu verknüpfen. Dazu mußte einmal ein reaktionsfähiges C-Derivat des Benztriazols vorhanden sein und zum anderen mußte die entstehende Verknüpfungsstelle unempfindlich gegen Oxidation und Chlorierung durch das 1-Chlorbenztriazol sein.

Als geeignetes Benztriazol-Derivat wurde das 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11.7., angesehen. Es sollte mit den Phenylresten des Polystyrols in einer Friedel-Crafts-Reaktion über SO_2 -Brücken verknüpft werden.

Für diese Reaktion wurde Nitrobenzol als Reaktionsmedium gewählt, da Polystyrol in ihm gut quillt. Als Katalysator wurde Aluminiumchlorid verwendet. Das verwendete Polystyrol war mit 5 % p-DVB vernetzt, hatte Schwammstruktur und wurde in Form von Perlen (Durchmesser $< 0.1 \text{ mm}$) eingesetzt. Zur Durchführung der Reaktion wurde das Polystyrol 24 Stunden in Nitrobenzol unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur vorgequollen. Dann wurde die äquimolare Menge des Sulfochlorids (bezogen auf die Styrol-Einheiten) und die doppelte molare Menge AlCl_3 zugegeben und die Reaktion 72 Std. bei 70°C durchgeführt. Es bildete sich ein violett-schwarzes Produkt P 7., das in verdünnte Salzsäure eingerührt wurde. Die schwarzen Perlen wurden nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser und Methanol extrahiert.

Das IR-Spektrum des erhaltenen Polymeren P 7. wurde mit dem des Polystyrols verglichen, dem es sehr ähnlich war. Einige neue Banden, die nach Vergleich dem Spektrum des 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorids, 11.7., entstammten, lagen bei 1620 cm^{-1} für die δNH -Schwingung, 1270 u. 1165 cm^{-1} für die SO_2 -Gruppe. Daß eine Reaktion des Sulfochlorids mit dem Polystyrol stattgefunden hatte, bestätigte auch die quantitative Analyse: es wurden 2.22 % S und 2.92 % N gefunden. Dieses Verhältnis entspricht dem des Schwefels zum Stickstoff in Verbindungen, die diese Elemente im atomaren Verhältnis von 1 zu 3 enthalten, wie es

also im Benztriazol-5(6)-sulfochlorid vorliegt. Aus diesen Werten ließ sich berechnen, daß das Polystyrol nur an jedem 9. bis 11. Phenylring substituiert wurde.



P 7 :

für $x = 1$ ist

$y = 9$ bis 11

Um auf diesem Wege zu einem brauchbaren polymeren Reagenz zu gelangen, müßte diese Reaktion eingehend und systematisch studiert werden.

6. Polymere mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten

Von den beschriebenen und charakterisierten Polymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten waren P 3.5. (Abschn. 5.3.), P 4.5., P 4.5.1., P 5.5. (Tab. XIV) und P 6.5. (Tab. XI) geeignet, in die 1-Chlor-Form überführt zu werden, um dergestalt als polymere Reagenzien, als Oxidations- und Chlorierungsmittel Anwendung zu finden.

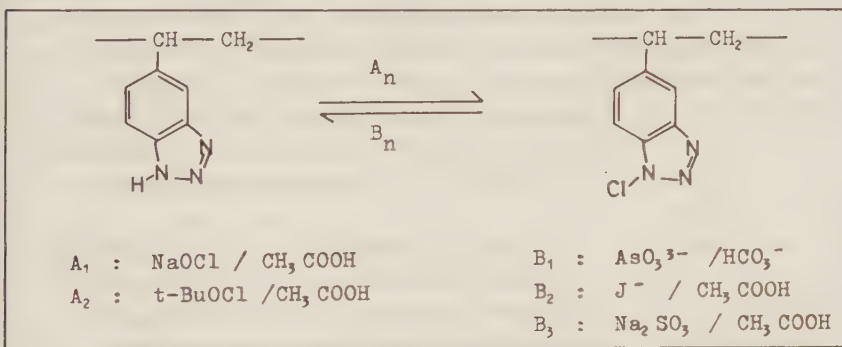
Zur Darstellung der $=N-Cl$ -Gruppe aus einer $>NH$ -Funktion sind verschiedene Chlorierungsmethoden beschrieben worden: wäßrige Hypochloritlösung (108), Chlorgas in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat (109), tert.-Butylhypochlorit (110, 111), Chlormonoxid in Tetrachlorkohlenstoff (25) und wäßrige Natriumhypochloritlösung in essigsauerm Medium (8, 23). tert.-Butylhypochlorit und wäßrige Natriumhypochloritlösung wurden speziell zur Chlorierung des monomeren 1H-Benztriazols verwendet (8).

6.1. Herstellung und Charakterisierung der Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten

Aufgrund der in den zur Chlorierung geeigneten Harzen noch vor-

handenen funktionellen Gruppen -OH und -COOH, war zu erwarten, daß in Essigsäure eine größtmögliche Quellung der Polymeren eintreten würde. Deshalb wurde zur Chlorierung folgende Methode angewandt: (Bild VII). Die Harze wurden in 50 %iger Essigsäure suspendiert und auf ca. 5°C gekühlt. In diese Suspension wurde langsam ein Überschuß von tert.-Butylhypochlorit (112) oder Natriumhypochloritlösung getropft. Nach langsamem Erwärmen wurde bei 15°C 24 Stunden gut gerührt. Im Laufe der Reaktion wurde mit KJ-Stärke-Papier geprüft, ob noch aktives Chlor in der wäßrigen Phase vorhanden war. Am Ende der Reaktion wurde filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen.

Bild VII:



Aus den bei der Chlorierung erhaltenen stets wasserklaren Filtraten und der Temperaturstabilität der trockenen chlorierten Harze (keine Veränderung bis 250°C) konnte geschlossen werden, daß kein Abbau an der polymeren Matrix stattfand.

Nach der Erstellung der Elementaranalysen stellte sich jedoch heraus, daß die Polymeren erheblich mehr Chlor aufgenommen hatten, als sie nach den zu bildenden möglichen N-Cl-Bindungen hätten aufnehmen dürfen.

Solche Beobachtungen wurden ebenfalls bei der Darstellung von N-Cl-Bindungen an anderen Polymeren gemacht (113, 21, 23). Auch konnte mit der beschriebenen Chlorierungsmethode Polystyrol chloriert werden, das dabei bis zu 38 Gewichtsprozenten Chlor aufnahm. Aus dem Vergleich der IR-Spektren des unchlorierten und des chlorierten Polystyrols, konnte nicht geklärt werden, ob dieses an

der C-C-Kette oder am Phenyl-Substituenten chloriert wurde. Ebenso war es nicht möglich, festzustellen, wo die Harze mit den Benztriazol-Einheiten von Chlor substituiert wurden. Auch allgemeine Überlegungen zur Reaktivität von Hypochloriten (114) brachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Belege dafür, daß bei der Chlorierung der 1H-Benztriazol-Einheiten enthaltenden Polymeren tatsächlich die angestrebten polymeren Reagenzien mit N-Cl-Bindungen erhalten wurden, ließen sich jedoch nach verschiedenen Methoden finden (Bild VII, Tab. XV): a) nach den IR-Spektren, b) nach der quantitativen Titration des aktiven Chlors und c) aus der prozentualen Differenz des Chlorgehaltes des Harzes vor und nach der Reaktion mit Natriumsulfit.

Zu a): Ein sicheres Zeichen dafür, daß bei der Chlorierung die NH-Valenz am Benztriazol gelöst und durch eine N-Cl-Bindung ersetzt wurde, waren die Abwesenheit der NH-Banden in den IR-Spektren. Die breiten Banden zwischen 2300 und 3400 cm^{-1} (νNH) und die Bande bei 1515 cm^{-1} (δNH) fehlten bei den Copolymeren, und bei P 3.8. fehlte neben den NH-Valenzschwingungsbanden die δNH -Bande bei 1535 cm^{-1} .

Zu b): Im allgemeinen geben Verbindungen, die die N-Cl-Bindung aufweisen, in wäßrigen Lösungen die Reaktionen, wie sie unterchlorige Säure gibt. Sie gehören damit zu den Substanzen, die man als sogenannte Kationenspender bezeichnet. Das bedeutet aber nicht, daß sie freie Chlorkationen abspalten, sondern heißt nur, daß sie im Übergangszustand das Chlor unter Zurücklassung des Bindungselektronenpaares als Kation auf andere Substanzen zu übertragen vermögen. Für solcherart gebundenes Chlor wurde der Ausdruck positives Chlor (115, 116) geprägt. Natürlich wirkt dieses derart aktive Chlor auch als starkes Oxidationsmittel, so daß es mit geeigneten Reaktionspartnern in einer Redoxreaktion erfaßt und bestimmt werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Chlors benutzt man seine Reaktion mit arseniger Säure in NaHCO_3 -Lösung (117). Die bei dieser Methode vorgelegte überschüssige arsenige Säure wird dann mit Jod-Lösung zurücktitriert. Nach einer anderen Bestimmung wird das aktive Chlor mit überschüssigem Jodid in essigsaurer Lösung reduziert und die entstandene dem Chlor äquivalente Menge Jod mit Thiosulfat bestimmt.

Zur Bestimmung des positiven oder aktiven Chlors in den beschriebenen Harzen wurden hier beide Methoden angewandt. Sie lieferten übereinstimmende Ergebnisse, die in Tab. XV, Spalte 4 wiedergegeben sind. Die Reaktionszeiten betrugen bis zu 22 Stunden.

In der Tabelle werden die titrimetrisch bestimmten Gehalte an positivem Chlor (Cl^+) in mval pro Gramm Harz angegeben. Sie werden verglichen mit Werten für das Chloraufnahmevermögen der Harze, das aus dem berechneten Gehalt an 1H-Benztriazol-Einheiten (Tab. XI und XIV) ermittelt wurde.

Zu c): Einer dritten Möglichkeit der quantitativen Bestimmung einer reaktiven N-Cl-Gruppierung lag die unter b) beschriebene Oxidationsfähigkeit des Cl^+ zugrunde. Behandelte man das chlorierte Polymere in Ameisensäure oder Eisessig mit Natriumsulfit, so wurde das positive Chlor reduziert, wobei sich wieder die NH-Bindung bildete. Nach sorgfältigem Waschen mit Hydrogencarbonat/Wasser und Trocknung des Harzes konnte eine quantitative Chlor-Bestimmung vorgenommen und mit dem Chlor-Wert des ebenso behandelten chlorierten Harzes, bei dem die N-Cl-Bindung noch bestand, verglichen werden. Die so erhaltene prozentuale Differenz des Chlors entsprach dem Gehalt an positivem Chlor (Tab. XV). Es war zu beobachten, daß die nach c) ermittelten Werte für Cl^+ sehr gut mit den aus dem 1H-Benztriazol-Gehalt berechneten übereinstimmten, während die titrimetrisch bestimmten Chlorwerte niedriger lagen. Entweder reagieren unter den angewandten Bedingungen die chlorierten Harze mit Jodid und arseniger Säure unvollständig oder die Durchführungen der Titration enthielten bei den langen Reaktionszeiten noch unerkannte Fehlerquellen.

6.2. Reaktionen der Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten

Im allgemeinen besitzt das Chlor kationischen Charakter, wenn es an stark elektronegativen Resten gebunden ist. Vom Grade der Elektronenaffinität dieser Reste hängt die Fähigkeit der Chlorverbindung ab, positives Chlor zu bilden. Auch wird die Bildung des positiven Chlors vom Reaktionsmedium beeinflusst.

Im 1-Chlorbenztriazol (8) wurde eine Verbindung gefunden, die das

Tabelle XV: Gehalt an aktivem Chlor der Harze mit 1-Chlorbenzotriazol - Einheiten

chloriertes Harz Nr.	Ausgangs- Harz Nr.	Cl ⁺ 1) [mg-Atom/g]	Cl ⁺ titr. 2) [mval/g]	Δ Cl 3) [Gew. %] ; [mg-Atom/g]	
P 3.8.	P 3.5.		2,16	4,6	1,30
P 4.8.	P 4.5.	1,47-1,60	2,48	5,3	1,49
P 4.8.1.	P 4.5.1.	1,56-1,65	2,50		
P 5.8.	P 5.5.	1,63-1,72	2,62		
P 6.8.	P 6.5.	1,31-1,45	2,20	4,8	1,35

- 1) berechnetes maximales Aufnahmevermögen an aktivem Chlor der Harze aus den Tabellen XI und XIV
- 2) titrimetrisch bestimmtes Chlor (gemittelte Werte aus jodometrischer und arsenometrischer Bestimmung)
- 3) Verlust der Harze an aktivem Chlor bei der Reaktion mit Na₂SO₃ (ermittelt aus der Elementaranalyse)

positive Chlor unter milden Bedingungen in guter Ausbeute zur Reaktion freisetzt. Es kann dabei sowohl als Oxidations- als auch als Chlorierungsmittel wirksam sein.

Über Einzelheiten des Mechanismus' und der Kinetik der Oxidations- und Chlorierungsreaktionen von N-Cl-Verbindungen - deren Studium nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit gewesen ist - bestehen noch keine gesicherten Erkenntnisse (118, 119, 113, 19). Da demnach über das bei den verschiedenen Reaktionen tatsächlich wirksame Teilchen (Cl^+ , Cl_2) keine endgültige Aussage möglich war, blieb auch die Wahl des Reaktionsmediums oder eventueller Katalysatoren (H^+ , Cl^-) in erster Linie durch das Experiment bestimmt.

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen wurde deshalb auf bereits für analoge Reaktionen beschriebene Reaktionsbedingungen zurückgegriffen.

6.2.1. Oxidationsreaktionen

Die Harze mit den 1-Chlor-benzotriazol-Einheiten (Tab. XV, S. 84) sollten auf ihre Oxidationseigenschaften hin untersucht werden. Als Reaktionspartner wurden Verbindungen verschiedener Stoffklassen ausgewählt, von denen bekannt war, daß sie von 1-Chlorbenzotriazol oxidiert werden.

Es zeigte sich, daß die dargestellten polymeren Reagenzien primäre Alkohole zu Aldehyden, sekundäre Alkohole zu Ketonen, Sulfide zu Sulfoxiden (nicht zu Sulfonen) und Hydrazoverbindungen zu Azoverbindungen oxidierten.

Die Reaktionen wurden in heterogener Phase bei konstanter Temperatur (stets 40°C) in einem organischen Medium, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Methanol vorgenommen. Die zu oxidierende und die oxidierte Substanz sollten sich in dem organischen Lösungsmittel leicht lösen, damit sie nach beendeter Reaktion vom Harz abgetrennt und bestimmt werden konnten. Luftsauerstoff wurde aus den Reaktionsgemischen zu Beginn der Reaktionen entfernt. Das Harz wurde während der Reaktion gleichmäßig in der flüssigen Phase verteilt gehalten.

Die Bestimmung der Umsätze bei allen beschriebenen Reaktionen wurde gaschromatographisch mit Hilfe entsprechender Vergleichs-

substanzen vorgenommen. Zusätzlich wurden die Reaktionsprodukte durch chemische Reaktionen (z.B. die Aldehyde und Ketone als 2,4-Dinitrophenylhydrazone) und mit spektroskopischen Methoden identifiziert.

Als erstes konnte festgestellt werden, daß das vorliegende Verhältnis oxidierbare Substanz [mval] zu Oxidationsmittel [mval] im Reaktionsgemisch keinen Einfluß auf die Ausbeute an Oxidationsprodukt hatte, Tab. XVI. Die Ausbeuten wurden auf die titrimetrisch bestimmte maximale Kapazität an Cl^+ [mval] (Tab. XV) der Harze bezogen.

Tabelle XVI: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Harz P 4.8. bei verschiedenen Mengenverhältnissen der Reaktionspartner

Harz [mg-At.Cl]	Alkohol [mmol]	Reaktions- medium	Reaktions- zeit[h]	Ausbeute [%]	
				erh.	Lit. ¹⁾
1	0,75	CH_2Cl_2	22	29	70 (8a)
1	1,5	CH_2Cl_2	22	26	
0,5	1,5	CH_2Cl_2	22	27	

¹⁾ s. Tab.XVII Fußnote 2)

Nach diesen Ergebnissen und nach (86) konnte bei der Durchführung der Reaktionen auf die Einhaltung eines exakten Verhältnisses positives Chlor zu oxidierbarer Substanz verzichtet werden.

Ein besonderer Einfluß des Reaktionsmediums konnte nicht festgestellt werden. Es eignen sich halogenierte Kohlenwasserstoffe CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 sowie Benzol, Cyclohexan, Dioxan, Tetrahydrofuran und Methanol, das nicht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen oxidiert wurde.

Es wurden hier solche Reaktionsmedien bevorzugt, die sich vor der gaschromatographischen Bestimmung weitestgehend am Rotationsverdampfer vom Reaktionsgemisch abdestillieren ließen.

In Tab. XVI und Tab. XVII sind die Oxidationsreaktionen, die mit den 1-Chlorbenzotriazol-Einheiten enthaltenden Polymeren durchgeführt wurden, zusammengefaßt.

Tabelle XVII: Oxidationen mit 1-Chlorbenztriazol- Einheiten enthaltenden Polymeren

Ausgangssubstanz ¹⁾	Oxidationsprodukt	Harz Nr. ¹⁾	Reaktions- medium	Reaktions- zeit [h]	erh.	Ausbeute [%] Lit. ²⁾
$C_6H_5-CH-CH_3$ OH	$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	P 5.8. P 5.8.	CH_2Cl_2 CH_3OH	22 22	25 22	65 (8) ³⁾
$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	P 4.8.	CH_2Cl_2	22	98	90 (8) ⁴⁾
		P 4.8.1.	CH_3OH	1	85	70 (36) ⁴⁾
		P 4.8.1.	CH_3OH	4	92	
		P 4.8.1.	CH_3OH	22	97	
		P 3.8. P 3.8. P 4.8.1. P 4.8.1.	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_3OH CH_3OH	2 22 2 22	42 64 40 66	92 (36) ⁴⁾ 92 (36) ⁴⁾
$CH_3-S-C_6H_5$	$CH_3-S(=O)-C_6H_5$	P 4.8. P 4.8. P 4.8. P 4.8.1. P 4.8.1.	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_3OH CH_3OH	1 3 22 1 3 22	20 37 44 16 36 50	
$C_6H_5-S-C_6H_5$	$C_6H_5-S(=O)-C_6H_5$	P 4.8. P 4.8. P 4.8. P 4.8.1. P 4.8.1.	CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_2Cl_2 CH_3OH CH_3OH CH_3OH	1 3 22 1 3 22	20 37 44 16 36 50	

- ¹⁾ Einsatz von ca. 1 mMol Substrat auf 1 mg-At.Cl
²⁾ nach Methode 1: leichter Überschuß an Alkohol.
 und Methode 2: leichter Überschuß an 1-Chlorbenztriazol
³⁾ Einsatz von äquimolaren Mengen Substrat und 1-Chlorbenztriazol
⁴⁾ Einsatz von äquimolaren Mengen Substrat und 1-Chlorbenztriazol

Den erzielten Ausbeuten wurden diejenigen gegenübergestellt, die unter gleichen Bedingungen bei der Oxidation mit 1-Chlorbenztriazol erhalten wurden.

Aus der Tabelle XVII geht hervor, daß mit diesen Harzen neben der Oxidation von prim. Alkoholen zu Aldehyden (Tab. XVI) in 25 - 30 %iger Ausbeute auch sek. Alkohole in 25 %iger Ausbeute zu Ketonen oxidierbar waren. Nahezu quantitativ waren Hydrazo- verbindungen zu Azoverbindungen zu oxidieren.

Bei der Oxidation von Sulfiden wurde nur eine Reaktion bis zur Stufe der Sulfoxide erreicht. Sulfone - deren Darstellung durch Oxidation von Sulfiden mit dem 1-Chlorbenztriazol beschrieben wurde (43) - konnten nicht erhalten werden. In den Massenspektren der Substrate waren keinerlei Sulfone nachweisbar.-Es war auffallend, daß die Oxidation von Tetrahydrothiophen zu Tetrahydrothiophen-1-oxid mit der größten Ausbeute (bis zu 96 %) erfolgte, während Methylphenylsulfid zu Methylphenylsulfoxid nur bis zu 66 % und Diphenylsulfid zu Diphenylsulfoxid bis zu 50 % oxidiert wurden.

Ein Vergleich der Ausbeuten der Oxidationsreaktionen, die mit den 1-Chlorbenztriazol enthaltenden Polymeren erzielt wurden, mit denen, die mit dem niedermolekularen 1-Chlorbenztriazol erhalten wurden, zeigte, daß die Monomeren im allgemeinen bessere Ausbeuten ergaben. Die höheren Ausbeuten bei der Oxidation des Tetrahydrothiophens mit dem Polymeren sind darauf zurückzuführen, daß hier bei einer höheren Temperatur gearbeitet wurde.

Bei der Oxidation der Sulfide zu den Sulfoxiden scheint es, daß das 1-Chlorbenztriazol enthaltende Polymere, sei es aus räumlichen oder anderen Gründen, eine gewisse Selektivität aufweist.

6.2.2. Chlorierungsreaktionen

Neben Oxidationsreaktionen in organischen Medien gaben die Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten - wie das 1-Chlorbenztriazol- auch Chlorierungsreaktionen. Neben Dichlormethan (41, 47) als Reaktionsmedium kann auch Eisessig (120) verwendet werden. Da sich die Fähigkeit zur Chlorierung mit N-Cl-Derivaten auch nach der Acidität des unchlorierten Grundkörpers rich-

ten sollte und gute Chlorierungseigenschaften des 1-Chlorbenzotriazols bereits festgestellt wurden (41, 44, 46), sind auch bei den hier beschriebenen Polymeren Chlorierungsreaktionen zu erwarten.

Als Testsubstanzen wurden solche gewählt, die bereits mit anderen N-Cl-Verbindungen chloriert wurden: 1-Aminoanthrachinon, Carbazol und 9-Äthylcarbazol.

Folgende Reaktionsbedingungen wurden gewählt: Eisessig als Reaktionsmedium mit katalytischen Mengen konz. Salzsäure, eine Reaktionstemperatur von 40°C und eine Reaktionszeit von 40 Std.

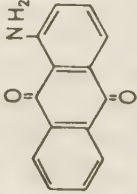
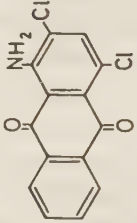
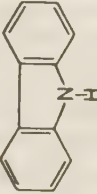
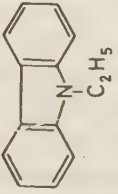
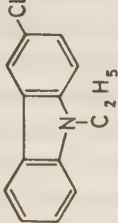
In Tabelle XVIII, S.90, sind die Mengenverhältnisse angegeben, in denen das aktive Chlor tragende Harz zur zu chlorierenden Substanz eingesetzt wurde. Bei einem gleichen Verhältnis positives Chlor [mg-Atom] zu Substanz [mMol] wurde Monochlorierung erhalten, bei einem eingesetzten Verhältnis von 2 : 1 wurde die Substanz dichloriert.

Mit Hilfe der Massenspektren der Substrate konnte eindeutig geklärt werden, daß das 1-Aminoanthrachinon von 2-Chloratomen und die Carbazole von je einem Chloratom substituiert worden waren. Die Bestimmung der angegebenen Ausbeuten und die Identifizierung der Chlorierungsprodukte erfolgte nach ihrer Reinigung durch Umkristallisation und Messung ihrer Schmelzpunkte. Das 3-Chlor-9-äthylcarbazol (41, 121) konnte nicht kristallin erhalten werden, aber durch MS- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden. Durch dünnschichtchromatographische Vergleiche wurde jeweils nur ein Chlorierungsprodukt in den Substraten festgestellt.

Aufgrund der Verluste bei den Reinigungsoperationen der chlorierten Produkte war die Ausbeute tatsächlich größer als sie in der Tab. aufgeführt ist.

Die Ausbeuten, die bei der Chlorierung von Carbazolen mit 1-Chlorbenzotriazol enthaltenden Polymeren und niedermolekularem 1-Chlorbenzotriazol erhalten wurden, sind in Tab. XVIII gegenübergestellt. Da in beiden Fällen die Ausbeuten nach präparativer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes (mehrfache Umkristallisation) bestimmt wurde, läßt ihr Vergleich keine eindeutigen Schlüsse zu. Wie bei den Oxidationsreaktionen scheint auch hier das niedermolekulare 1-Chlorbenzotriazol die etwas größere Ausbeute zu ergeben.

Tabelle XVIII: Chlorierungen mit 1-Chlorbenztriazol- Einheiten enthaltenden Polymeren
bei 40°C

Ausgangssubstanz [mMol]	Nr.	Harz [mg-At.Cl]	Chlorierungsprodukt	Bemerkungen		Ausbeute [%]
				Lit.	F [°C] gef.	MS M ⁺ [m/e] erh. Lit. 1)
	1	P 4.8.1.		217/19	206	291/3/5 ~ 62
	1	P 4.8.1.		201,5 195	193	201/3 ~ 69 79 (41)
	1	P 5.8.		0e1	0e1	229/31 94 (41)

1) Ausbeuten bei der Chlorierung mit 1-Chlorbenztriazol beim Einsatz äquimolarer
Mengen der Reaktionspartner bei 20°C

6.3. Regenerierung der Polymeren

Die untersuchten reaktiven Polymeren mit 1-Chlorbenzotriazol-Einheiten konnten, nachdem sie ihr positives Chlor bei den verschiedenen Reaktionen abgegeben hatten, nach der gleichen Methode wie in Abschnitt 6.1. beschrieben, erneut chloriert werden. Bei den Zweitchlorierungen nahmen die Harze nur noch soviel Chlor auf, wie ihrem Gehalt an N-Cl-Gruppen entsprach. Die Menge des aufgenommenen aktiven Chlors, das jeweils durch jodometrische Titration bestimmt wurde, blieb innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Es wurden bis zu 5 Regenerierungszyklen vorgenommen, wobei keinerlei Abbau der Polymeren beobachtet wurde. Die Filtrate der Reaktionssuspensionen waren stets klar, die IR-Spektren der Harze waren nach jeder Regenerierung identisch.

7. Experimenteller Teil

zu 3.1.1.

β -(4-Nitrophenyl)-äthylalkohol , 1.1.1.

1,52 Mol (250g) Essigsäure-(β -phenyläthyl)-ester wurden auf unter -10°C gekühlt. Dazu wurde langsam unter Rühren 300 cm^3 HNO_3 (d 1,52) so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über -10°C stieg. Nach der Zugabe von ca. $250 - 260\text{ cm}^3$ HNO_3 wurde die rot-braune Lösung klar. Nach 30 Min. wurde auf zerstoßenes Eis gegossen. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, das Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser, K_2CO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, danach mit Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem der Äther abgezogen war, wurde das Öl mit 500 ml Methanol, das 2% HCl -Gas enthielt, 3,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Methanol, Essigsäuremethylester und HCl wurden am Rotationsverdampfer (bis 70°C) entfernt. Bei -20°C kristallisierte das p-Produkt aus, das abgesaugt und aus verd. Äthanol umkristallisiert wurde. F: $60/1^{\circ}\text{C}$. Ausb.: 115g (0,69 Mol), 45%.

β -(4-Aminophenyl)-äthylalkohol , 1.2.

Methode 1: Es wurde eine siedende Mischung von 480ml Wasser, 96g Zn-Staub und 9,6g CaCl_2 hergestellt. Dahinein wurden portionsweise 24g (144mMol) 1.1.1. eingetragen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Std. bei 95°C gerührt, danach heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Das Wasser wurde abdestilliert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. F: $106/7^{\circ}\text{C}$. Ausb.: 18,2g (135 mMol), 93%.

Methode 2: 11g (66 mMol) 1.1.1. wurden unter Rühren in eine Lösung von 12l ml konz. HCl und 61g SnCl_2 eingetragen. Nach 30 Min. wurde unter Kühlung mit NaOH alkalisch gemacht und filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingengt und mit Toluol extrahiert, aus dem es in der Kälte auskristallisierte. F: 107°C Ausb.: 7,7g (56,2 mMol), 85%.

β -(4-Formaminophenyl)-äthylformiat , 1.3.1.

13,7g (0,1Mol) 1.2. wurden in 250 ml 80%iger Ameisensäure gelöst und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Wasser und die Ameisensäure im Vakuum abdestilliert. Nach einigen Stunden kristallisierte der Rückstand im Kühlschrank und wurde aus CHCl_3 / CCl_4 umkristallisiert. F: 78°C . Ausb.: 15,0g (77 mMol), 77%.

β -(3-Nitro-4-formaminophenyl)-äthylformiat , 1.4.1.

13,6g (70 mMol) 1.3.1. wurden portionsweise in 115 ml HNO_3 (d 1,5) bei -30 bis -20°C unter Rührung eingetragen (Trockeneis - Aceton - Bad). Nach weiteren 30 Min., während derer noch bei dieser Temp. gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig innerhalb von 10 Min. auf die gleiche Menge Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, säurefrei gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. F: $117/18^{\circ}\text{C}$ (gelbe Nadeln). Ausb.: 9,7g (41 mMol), 59%.

B -(3-Nitro- 4-acetylaminophenyl)-äthylacetat , 1.4.

Zu 10,2g (0,1 Mol) Acetanhydrid wurden 11,8g (86 mMol) 1.2. gegeben und auf dem Wasserbad 30 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde langsam 7,9g (0,1 Mol) Acetylchlorid zugetropft und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 40 ml Acetanhydrid gelöst. Diese Lösung wurde auf -18°C gekühlt. Dann wurden 10,7 ml (0,17 Mol) HNO₃ (d 1,42) unter Rühren langsam zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 10 und 20°C gehalten wurde. Nach 30 Min. wurde in Eiswasser gegossen, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, getrocknet und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. F: 76/7°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 16,7g (63 mMol), 73%.

B -(3-Nitro-4-aminophenyl)-äthanol , 1.5.

Methode 1: aus 1.4. : 15g (56,4 mMol) 1.4. wurden mit 50 ml 6n HCl 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 10%iger NaOH alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Die ätherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet, der Aether danach abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. F: 85/6°C (orangene Nadeln); Ausb.: 7,7g (42,3 mMol), 75%

Methode 2: aus 1.4.1. : 13g (67 mMol) 1.4.1. wurden unter Rühren in 50 ml 10%ige NaOH eingetragen und 15 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der orangene Niederschlag wurde dann abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. F: 86/7°C; Ausb.: 7,1g (38,9 mMol), 58%.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ=7,93 ppm (d,1H); 7,34 (dd,1H); 6,98 (d,1H); 3,77 (t,2H); 2,75 (t,2H); acide H: 6,8 (breit,2H); 3,5 (breit,1H)

B -(3,4-Diaminophenyl)-äthanol , 1.6.

11g (60,4 mMol) 1.5. wurden unter Rühren portionsweise in eine Lösung von 60g SnCl₂·2H₂O in 120 ml konz. HCl eingetragen. Nach 30 Min. wurde unter Kühlung mit NaOH alkalisch gemacht und abgesaugt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingengt und mit heißem Benzol aufgenommen, aus dem es beim Abkühlen in farblosen Blättchen auskristallisierte.

F: 93/4°C; Ausb.: 6,4g (42,1 mMol), 70%.

5(6) -(B-Hydroxyäthyl)- 1H-benzotriazol , 1.7.

5,6g (37 mMol) 1.6. wurden in 7,5g Eisessig und 18 ml Wasser gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 3,5g NaNO₂ (50 mMol) in 10 ml Wasser versetzt. Dann wurde 1 Std. bei Raumtemperatur und 5 Min. bei 80°C gerührt und anschließend mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten farblose Blättchen aus, die nochmals aus Wasser umkristallisiert wurden.

F: 134/5°C; Ausb.: 5,6g (34,4 mMol), 93%.

C ₈ H ₈ N ₄ O	ber.	C	58,88	H	5,56	N	25,75
(163,18)	gef.	C	58,65	H	5,30	N	25,97

¹H-NMR -Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS -Spektrum s.S. 38 ff.

1-Acetyl-5(6)-(β-acetoxyäthyl)-benztriazol , 1.9.

2g (12,3 mMol) 1.7. wurden mit 8g Actanhydrid 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, mit 4g Acetylchlorid versetzt und eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingengt, mit wenig Aethanol aufgenommen und mit Petroläther (40/80°C) ausgefällt.
F: 79/80°C (Z), (farblose Kristalle); Ausb.: 2,8g (11,3 mMol), 92%.

$C_{12}H_{13}N_3O_3$	ber.	C 58,29	H 5,30	N 17,00
(247,26)	gef.	C 57,95	H 5,59	N 17,18

¹H-NMR -Spektrum s.S.37, Tab.III;

MS -Spektrum (80°C): m/e : 247 M⁺, 232 [M-CH₃]⁺, 204 [232-CO]⁺, 187 [204-OH]⁺, 145 [187-CH₂=C=O]⁺, 117 [145-N₂]⁺, 90 [117-HCN]⁺ und eine Anzahl anderer Zerfälle.

zu 3.1.2.

β-(4-Nitrophenyl)-äthylchlorid , 2.1.

122g (1 Mol) β-Phenyläthylalkohol wurden innerhalb einer Stunde zu einer gerührten, gut gekühlten (Eiswasser) Mischung von 220g (1,06 Mol) PCl₅ in 0,5 l CHCl₃ gegeben. Es wurde langsam erwärmt und 1,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann das CHCl₃ und die Hauptmenge des POCl₃ abdestilliert waren, wurde vorsichtig unter Kühlung Wasser zugegeben, um den Rest an POCl₃ zu hydrolysieren. Dann wurde filtriert, das ölige Chlorid 2.1. abgetrennt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Kp: 112-116°C/63 mm. Ausb.: 110g (0,78 Mol), 78%.

110g (0,78 Mol) β-Phenyl-äthylchlorid wurden tropfenweise innerhalb einer Std. zu einer mit Eiswasser gekühlten und gerührten Mischung von 180 ml HNO₃ (d 1,51) und 130 ml HNO₃ (d 1,4) eingetragen. Danach wurde noch 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Nach 12 Std. wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Phase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem verbliebenen gelblichen Öl kristallisierte im Kühlschrank das p-Nitroprodukt aus, das abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. F: 48/50°C; Ausb.: 45g (0,24 Mol), 31%.

β-(4-Aminophenyl)-äthylchlorid , 2.2.

18,5g (0,1 Mol) 2.1. wurden in kleinen Anteilen in eine Lösung aus 70g SnCl₂·2H₂O und 160 ml konz. HCl so eingetragen, daß sich die Substanz jeweils löste. Dann wurde die Reaktionsmischung 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend langsam auf -10°C abgekühlt, wobei das Zinn-Doppelsalz desamins in Form farbloser Nadeln auskristallisierte. Nach dem Absaugen wurde dieses Salz mit 150 ml 10%iger K₂CO₃-Lösung versetzt und mit 2n NaOH deutlich alkalisch gemacht. Das Amin wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und abgezogen. Zurück blieb ein gelblich-braunes Öl, das bei -20°C erstarrte. Ausb.: 11,6g (0,75 Mol), 75%.

$^1\text{H-NMR-Sp.}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=7,08$ ppm (q, 2H); 6,68 (q, 2H); 3,67 (t, 2H); 3,58 (s, 2H acide); 2,96 (t, 2H).

B-(4-Acetylaminophenyl)-äthylchlorid , 2.3.

10,8g (70 mMol) 2.2. wurden mit 50 ml Acetanhydrid 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der Hauptteil wurde sofort weiterverarbeitet. Eine Probe wurde mit Eiswasser hydrolysiert, abgesaugt, gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. F: 127°C (farblose Kristalle).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClNO}$	ber.	C	60,77	H	6,12	N	7,09	Cl	17,94
(197,64)	gef.	C	60,91	H	6,08	N	7,00	Cl	18,06

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=8,25$ ppm (breit, 1H acide); 7,59 (d, 2H); 7,24 (d, 2H); 3,71 (t, 2H); 3,03 (t, 2H); 2,12 (s, 3H).

B-(3-Nitro-4-acetylaminophenyl)-äthylchlorid , 2.4.

Eine Lösung von 13,4g (68 mMol) 2.3. in 100 ml Acetanhydrid wurde in Eiswasser gekühlt und unter Rührung langsam mit 25 ml Diacetylorthosalpetersäure versetzt, daß die Innentemperatur zwischen 30 und 40°C blieb. Nach 3 Std. wurde auf Eis gegossen und nach weiteren 12 Std. abgesaugt, säurefrei gewaschen und aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 112°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 15,8g (65 mMol), 95%.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5$	ber.	C	49,50	H	4,57	N	11,54	Cl	14,81
(242,67)	gef.	C	49,77	H	4,67	N	11,22	Cl	14,94

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=10,4$ ppm (breit, 1H acide); 8,83 (d, 1H); 8,19 (d, 1H); 7,64 (d, 1H); 3,80 (t, 2H); 3,13 (t, 2H); 2,30 (s, 3H).

B-(3-Nitro-4-aminophenyl)-äthylchlorid , 2.5.

16,5g (68 mMol) 2.4. wurden mit 100 ml 6n HCl 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, gewaschen und aus verd. Aethanol oder CCl_4 umkristallisiert.

F: 68/9°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 12,6g (62,8 mMol), 92%.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	ber.	C	47,89	H	4,52	N	13,96	Cl	17,67
(200,63)	gef.	C	47,83	H	4,60	N	13,84	Cl	18,04

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=8,10$ ppm (d, 1H); 7,37 (dd, 1H); 6,89 (d, 1H); 6,0 (breit, 2H acide); 3,73 (t, 2H); 3,02 (t, 2H).

B-(3-Amino-4-acetylaminophenyl)-äthylchlorid , 2.8.

12,1g (50 mMol) 2.4. wurden in 100 ml Aethanol, 30 ml Wasser und 20 ml konz. Ammoniak in der Wärme gelöst. Dazu wurde schnell eine Lösung von 35g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 100 ml Wasser getropft und 3 Std. unter Rühren auf 40°C erwärmt. Die hellgelb gewordene Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne abgezogen und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. Anschließend wurde das Salzgemisch mit trockenem Aethanol extrahiert. Nach Entfernung des Aethanols

konnte das Amin durch Umkristallisation aus Wasser rein erhalten werden.
F: 165/6°C (bräunlich gefärbte Nadeln); Ausb.: 7,3g (34,5 mMol), 69%.

$C_{10}H_{13}N_2OCl$	ber.	C	56,47	H	6,16	N	13,17	Cl	16,67
(212,69)	gef.	C	56,26	H	6,20	N	12,88	Cl	16,94

Für ein 1H -NMR-Spektrum fand sich kein geeignetes Lösungsmittel.

MS (80°C): m/e : 212/14 M⁺; 195/97 [M-NH₂]⁺; 170/72 [M-CH₂CO]⁺; 169/71 [M-CH₂CO]⁺; 163 [M-CH₂Cl]⁺; 145 [195-CH₂Cl]⁺; 121 [C₇H₉N₂]⁺.

2-Methyl-5-(β-chloräthyl)-benzimidazol , 2.10.

2,4g (10 mMol) 2.4. wurden unter Kühlung langsam zu einer Lösung von 10g SnCl₂·2H₂O in 20 ml konz. HCl gegeben. Nach einer Std. wurde unter Eiskühlung in überschüssige NaOH eingegossen und filtriert. Zur Reinigung wurde der Niederschlag in verd. HCl aufgenommen und mit NaOH wieder ausgefällt. Das entstandene Produkt war unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aethanol, Aceton und heißem Benzol. Es konnte aus verd. Aethanol oder aus Benzol umkristallisiert werden.

F: 167/8°C (farblose Nadeln); Ausb.: 370 mg (1,9 mMol), 19%.

$C_{10}H_{11}N_2Cl$	ber.	C	61,70	H	5,70	N	14,40	Cl	18,21
(194,67)	gef.	C	61,61	H	5,60	N	14,55	Cl	18,71

1H -NMR (DMSO-d₆): δ = 2,46 ppm (s, 3H); 3,08 (t, 2H); 3,84 (t, 2H); 7,04 (dd, 1H); 7,40 (d, 1H); 7,36 (d, 1H).

MS (140°C): m/e: 194/6 M⁺; 159 [M-Cl]⁺; 158 [M-HCl]⁺; 145 [M-CH₂Cl]⁺; 131 [145-C₂H₅]⁺; 116 [145-C₂H₅]⁺; 104 [145-C₂H₅N]⁺; [131-HCN]⁺; 89 [104-NH]⁺; [C₇H₉]⁺; 77 [C₆H₅]⁺.

1-Acetyl-5-(β-chloräthyl)-benztriazol , 2.9.

5 g (23,5 mMol) 2.8. wurden in 90 ml Wasser und 30 ml Eisessig gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 2,5 g NaNO₂ in 10 ml Wasser unter Schütteln versetzt. Nach wenigen Minuten schieden sich gelbliche Kristalle ab, die nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Substanz wurde aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 87/8°C (Z) (farblose Blättchen); Ausb.: 4,2 g (19 mMol), 81%.

$C_{10}H_{10}N_3OCl$	ber.	C	53,70	H	4,51	N	18,79	Cl	15,85
(223,67)	gef.	C	53,69	H	4,60	N	18,60	Cl	15,80

Das 1H -NMR-Spektrum s.S. 37, Tab.III.

MS (40°C): m/e: 223/5 M⁺; 208/10 [M-CH₃]⁺; 181/3 [M-COCH₃]⁺; 153/5 [M-CH₂CO-N₂]⁺; 146 [M-CH₂CO-Cl]⁺; 132 [181-CH₂Cl]⁺; 118 [146-N₂]⁺; [153-Cl]⁺; 104 [132-N₂]⁺; 91; 90; 89; 77;

5(6)-(β-Chloräthyl)-1H-benztriazol , 2.7.

2,5 g (11 mMol) 2.9. wurden mit 30 ml 5%iger NaOH versetzt und im Wasserbad auf 80°C erwärmt. Die nach kurzem klare Lösung

wurde noch 20 Min. erwärmt, dann auf das Doppelte mit Wasser verdünnt, mit 2n H₂SO₄ auf pH 2-3 gebracht und langsam abgekühlt. Das Benzotriazol-derivat kristallisierte in langen farblosen Nadeln.

F: 67/8°C; Ausb.: 1,86 g (10,2 mmol), 93%.

C ₈ H ₈ N ₂ Cl	ber.	C	52,90	H	4,44	N	23,14	Cl	19,52
(181,63)	gef.	C	52,80	H	4,44	N	23,24	Cl	19,15

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II.

MS s.S. 38 ff.

zu 3.1.3.1.

p-Acetylamino-äthylbenzol , 3.3.

136 g (1,12 Mol) p-Aethylanilin wurden in 250 ml Benzol gelöst und vorsichtig mit 116 g (1,13 Mol) Acetanhydrid versetzt. Dann wurde auf dem Wasserbad 30 Min. erhitzt, wobei ein Teil des Benzols verdampfte. Nach dem Abkühlen wurde die vierfache Menge Ligroin zugegeben, weiter auf 0°C gekühlt, abgesaugt und aus Benzol / Ligroin umkristallisiert.

F: 93/4°C (farblose Nadeln); Ausb.: 174 g (1,07 Mol), 96%.

3-Nitro-4-acetylamino-äthylbenzol , 3.4.

133 g (0,83 Mol) 3.3. wurden in 400 ml Acetanhydrid suspendiert und im Eis - Kochsalz - Bad gekühlt. Dazu wurden unter Rühren 120 ml HNO₃ (d 1,45) so zugetropft, daß die Innentemperatur 20°C nicht überstieg. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis gegossen. Das Produkt wurde mit Benzol extrahiert, die benzolische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert.

F: 44/5°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 129 g (0,62 Mol), 75%.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 10,2 ppm (breit, 1H acide); 8,62 (d, 1H); 7,90 (d, 1H); 7,36 (dd, 1H); 2,66 (q, 2H); 2,18 (s, 3H); 1,26 (t, 3H).

3-Nitro-4-amino-äthylbenzol , 3.5.

125 g (0,60 Mol) 3.4. wurden mit 500 ml konz. HCl 3 Std. unter Rückfluß erhitzt und anschließend in 4 l Wasser gegossen. Diese Mischung wurde mit Benzol extrahiert, die benzolische Phase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde aus Benzol / Ligroin umkristallisiert.

F: 47/8°C (orangene Nadeln); Ausb.: 66,4 g (0,40 Mol), 67%.

3,4-Diamino-äthylbenzol , 3.6.

11,7 g (70,5 mmol) 3.5. wurden in 200 ml Methanol gelöst, mit 3,3 g Pd / Aktivkohle (10%) versetzt und in einer Schüttel-ente hydriert. Unter Stickstoff wurde dann der Katalysator abgesaugt und das Methanol im Vakuum abdestilliert. Aus Ligroin wurde zweimal umkristallisiert.

F: 54/5°C (farblose Schuppen); Ausb.: 8,0 g (58,8 mmol), 83%.

5(6)-Äthyl-1H-benztriazol , 3.7. aus 3.6.

6,35 g (46,5 mMol) 3.6. wurden in 6 ml Eisessig und 15 ml Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurde eine kalte Lösung von 3,8 g (58 mMol) NaNO_2 in 6 ml Wasser auf einmal gegeben. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde auf Eis gegossen. Die ausgefallenen bräunlichen Kristalle konnten aus Aether/Ligroin umkristallisiert werden.

F: 65/6°C (farblose Kristalle); Ausb.: 2,32 g (15,8 mMol), 34%.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$	ber.	C 65,28	H 6,16	N 28,55
(147,18)	gef.	C 65,04	H 6,11	N 28,65

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

3-Amino-4-acetyl-amino-äthylbenzol , 3.8.

17,8 g (85,5 mMol) 3.4. wurden in 250 ml Methanol gelöst, analog 3.6. reduziert und aus Benzol umkristallisiert.

F: 99/100°C (farblose Blättchen); Ausb.: 14,0g (78,8 mMol), 92%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$	ber.	C 67,39	H 7,92	N 15,72
(178,24)	gef.	C 67,40	H 8,00	N 15,92

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 7,9 (breit, 1H acide); 7,08 (d, 1H); 6,63 (m, 2H); 3,9 (breit, 2H acide); 2,57 (q, 2H); 2,05 (s, 3H); 1,18 (t, 3H).

1-Acetyl-5-äthyl-benztriazol , 3.9.

12,4 g (69,7 mMol) 3.8. wurden in 50 ml Eisessig und 100 ml Wasser gelöst , auf 0°C gekühlt und analog 3.7. diazotiert. Die ausgefallene Substanz wurde aus verd. Essigsäure umkristallisiert.

F: 63/4°C (farblose Nadeln); Ausb.: 11,3 g (60 mMol), 86%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	ber.	C 63,48	H 5,86	N 22,21
(189,22)	gef.	C 63,55	H 5,98	N 22,04

¹H-NMR-Spektrum s.S. 37, Tab.III.

5(6)-Äthyl-1H-benztriazol , 3.7. aus 3.9.

10 g (53 mMol) 3.9. wurden in 50 ml Aethanol und 50 ml Wasser gelöst, mit 6 g H_2SO_4 versetzt und 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Aethanol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit heißem Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. Das im Kühlschrank teils kristallisierende teils ausfällende Produkt wurde abgetrennt, getrocknet und aus Aether / Ligroin umkristallisiert.

F: 65/6°C (farblose Kristalle); Ausb.: 7,32 g (49,8 mMol), 94%.

zu 3.1.3.3.

p-Acetyl-amino-acetophenon , 4.3.

27 g (0,2 Mol) p-Aminoacetophenon wurden in 50 ml Acetanhydrid in der Wärme gelöst, mit 20 g Acetylchlorid versetzt und 15 Min.

unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt aus verd. Aethanol umkristallisiert.
F: 167°C (farblose Nadeln); Ausb.: 34,5 g (0,195 Mol), 97%.

3-Nitro-4-acetylamino-acetophenon , 4.4.

34,5 g (0,195 Mol) 4.3. wurden in 100 ml Acetanhydrid suspendiert und im Eiswasser-Bad gekühlt. Dann wurden unter Rühren 30 ml HNO₃ (d 1,42) so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 20°C stieg. Die am Ende der Reaktion vorliegende Lösung wurde noch 1,5 Std. gerührt und dann auf die dreifache Menge Eis gegossen. Das gelbe kristalline Produkt wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.
F: 136/7°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 35,5 g (0,16 Mol), 82%.

3-Nitro-4-amino-acetophenon , 4.5.

33,3 g (0,15 Mol) 4.4. wurden mit 150 ml 6n HCl 5 Min. zum Sieden erhitzt, mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit NaOH schwach alkalisch gemacht. Das in der Kälte ausgefallene rote Produkt wurde isoliert und aus verd. Aethanol umkristallisiert.
F: 155/6,5°C (orangene Nadeln); Ausb.: 22,0 g (0,122 Mol), 81%.

3,4-Diamino-acetophenon , 4.6.

10 g (55,5 mMol) 4.5. wurden in 100 ml Aethanol und 50 ml Wasser gelöst, mit 10 ml konz. Ammoniak und portionsweise mit 35 g Natriumdithionit versetzt. Nach 2stündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingengt und mit CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt, der Rückstand anschließend aus Toluol umkristallisiert.
F: 123/5°C (farblose Blättchen); Ausb.: 4,8 g (32,2 mMol), 58%.

5(6)-Acetyl- 1H-benzotriazol , 4.7. aus 4.6.

6 g (40 mMol) 4.6. wurden in 8 g Eisessig und 20 ml Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurde eine kalte Lösung von 3 g NaNO₂ in 5 ml Wasser gegeben. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln wurde auf 50 ml mit Wasser verdünnt, 2 Min. auf 80°C erwärmt und gekühlt. Es schieden sich farblose Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden.
F: 164/5°C; Ausb.: 4,6 g (28,6 mMol), 72%.

C ₈ H ₇ N ₃ O	ber.	C 59,62	H 4,38	N 26,07
(161,16)	gef.	C 59,35	H 4,47	N 26,19

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

4.7. aus 4.9. (S.100)

500 mg (2,45 mMol) 4.9. wurden in 25 ml 50%igem Aethanol und 2 g konz. H₂SO₄ 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Alkohol und der entstandene Ester abdestilliert und aus der

wäßrigen Phase, deren pH-Wert auf 5 eingestellt wurde, umkristallisiert.

F: 164/5°C; Ausb.: 360 mg (2,23 mMol), 91%.

3-Amino-4-acetylamino- acetophenon , 4.8.

1,6 g (7,2 mMol) 4.4. wurden in 30 ml Aethanol, 20 ml Wasser und 5 ml konz. Ammoniak gelöst und unter Rühren mit 4,5 g Natriumdisulfid versetzt. Nach 30 Min. wurde das Aethanol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Aether extrahiert. Die getrocknete Aetherphase wurde eingengt und der Rückstand aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 150/4°C (fahlgelbe Nadeln); Ausb.: 0,86 g (4,5 mMol), 62%.

$C_{10}H_{11}N_2O_2$	ber.	C 62,49	H 6,29	N 14,57
(192,22)	gef.	C 62,60	H 6,33	N 14,23

MS (100°C) : m/e: 192 M^+ ; 177 $[M-CH_3]^+$; 175 $[M-NH_2]^+$; 149 $[M-CH_3CO]^+$; 121 $[149-HCN-H]^+$; 79 $[121-CH_2CO]^+$; 52 $[79-HCN]^+$; 150 $[M-CH_2CO]^+$; 107 $[150-CH_2CO]^+$; 80 $[107-HCN]^+$; 53 $[80-HCN]^+$; 135 $[M-CH_3CON]^+$; 107 $[135-H-HCN]^+$.

1,5-Diacetyl-benzotriazol , 4.9.

1 g (5,2 mMol) 4.8. wurden in 15 ml 2n HCl gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 0,5 g $NaNO_2$ in 2 ml Wasser versetzt. Es schied sich farblose Kristalle aus, die nach 1 Std. abfiltriert und aus verd. Essigsäure umkristallisiert wurden.

F: 134/7°C (subl. ab 110°C); Ausb.: 1,02 g (5,0 mMol), 96%.

$C_{10}H_8N_4O_2$	ber.	C 59,11	H 4,46	N 20,68
(203,21)	gef.	C 58,89	H 4,43	N 20,45

1H -NMR-Spektrum s.S. 37, Tab.III.

MS (100°C) : m/e: 203 M^+ ; 160 $[M-CH_3CO]^+$; 132 $[160-N_2]^+$; 90 $[132-CH_2CO]^+$; 63 $[90-HCN]^+$; 118 $[160-CH_2CO]^+$; 90 $[118-N_2]^+$; 146 $[M-CH_3CON]^+$; 118 $[146-N_2]^+$; 75 $[118-CH_2CO]^+$; 176 $[M-HCN]^+$; 133 $[176-CH_3CO]^+$.

zu 3.1.4.

3-Nitro-4-acetylamino-benzyliden-diacetat , 5.4.

32,6 g (0,2 Mol) p-Acetylamino-benzaldehyd, 5.3., wurden in 80 ml Acetanhydrid warm gelöst, schnell auf 20°C im Eisbad gekühlt, wobei sich feine Kristalle von p-Acetylamino-benzylidendiacetat abschieden, und gut gerührt. Dann wurden 40 ml Diacetylorthosalpetersäure so zugetropft, daß die Innentemperatur zwischen 40 und 50°C blieb. Es entstand eine klare Lösung, die nach beendeter Zugabe noch 15 Min. auf 50°C erwärmt wurde, dann kurz gekühlt und in Eiswasser eingerührt wurde. Nach einigen Std. wurde das gelbe Produkt abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.

F: 114°C (gelbe Blättchen); Ausb.: 46,5 g (0,15 Mol), 75%.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,17 ppm (s, 6H); 2,32 (s, 3H); 7,74 (s, 1H); 7,82 (dd, 1H); 8,40 (d, 1H); 8,88 (d, 1H); 10,4 (breit, 1H acide).

3-Nitro-4-amino-benzaldehyd , 5.5.

13 g (42 mMol) 5.4. wurden mit 30 ml konz. HCl 20 Min. auf 95°C im Wasserbad erwärmt, und in der Hitze mit 150 ml Wasser versetzt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert. F: 189/90°C (orangene Nadeln); Ausb.: 6,1 g (37 mMol), 88%.

3-Amino-4-acetyl-amino-benzyliden-diacetat , 5.8.

15,5 g (50 mMol) 5.4. wurden in 250 ml Methanol gelöst, mit 2 g 10%iger Pd/Aktivkohle versetzt und mit Wasserstoff in der Schüttelente reduziert (H₂-Verbrauch 3,35 l). Nach beendeter Reaktion wurde mit Stickstoff gespült, unter N₂ der Katalysator abgesaugt und das Methanol im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Amin wurde aus Benzol umkristallisiert. F: 142/3°C (Z); Ausb.: 6,2 g (22 mMol), 44%.

C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₅	ber.	C	55,71	H	5,75	N	10,00
(280,29)	gef.	C	55,32	H	5,86	N	10,14

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,10 ppm (s, 9H); 4,2 (breit, 2H acide); 7,0 (m, 2H); 7,42 (d, 1H); 7,66 (s, 1H); 8,1 (breit, 1H acide).

MS (120°C) : m/e: 280 M⁺; 221 [M-CH₃COO]⁺; 178 [221-COCH₃]⁺; 179 [M-NHCOCH₃, -CH₃CO]⁺; 161 [179-H₂CN]⁺; 137 [179-CH₂CO]⁺; 136 [179-CH₃CO]⁺; 107 [137-CH₂NH₂]⁺; 92 [C₆H₆N]⁺.

1-Acetyl-benzotriazol-5-aldehyd-diacetat , 5.9.

6 g (21,3 mMol) 5.8. wurden in 50 ml 30%iger Essigsäure gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer kalten Lösung von 2 g NaNO₂ in wenig Wasser versetzt. Nach 10 Min. wurde auf 20°C erwärmt, nach 2 Std. abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. F: 121/2°C (Z), (farblose Kristalle); Ausb.: 5,0 g (17,2 mMol), 81 %.

C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₅	ber.	C	53,61	H	4,50	N	14,43
(291,27)	gef.	C	53,49	H	4,55	N	14,25

¹H-NMR-Spektrum s.S. 37, Tab.III.

MS (80°C) : m/e: 291 M⁺; 249 [M-CH₃CO]⁺; 190 [249-CH₃COO]⁺; 189 [M-CH₃COO-CH₃CO]⁺; 162 [190-N₂]⁺; 148 [162-CH₂]⁺; 134 [162-CO]⁺; 119 [162-CH₃CO]⁺; 92 [C₆H₆N]⁺; 65 [92-HCN]⁺.

1H-Benzotriazol-5(6)-aldehyd , 5.7.

6,7 g (23 mMol-) 5.9. wurden in 100 ml 50%igem Aethanol gelöst, mit 5 g H₂SO₄ versetzt und 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Alkohol und der entstandene Ester abdestilliert, der Rückstand mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit NaOH auf pH = 6 eingestellt. Der ausgefallene Aldehyd wurde abgesaugt und aus verd. Aethanol oder verd. Essigsäure umkristallisiert. F: 177/8°C (farblose Nadeln); Ausb.: 3,0 g (20,4 mMol), 89 %.

C ₇ H ₅ N ₃ O	ber.	C	57,14	H	3,43	N	28,56
(147,14)	gef.	C	57,25	H	3,48	N	28,33

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

zu 3.1.5.

3-Nitro-4-amino-zimtsäure , 6.5.

27 g (163 mMol) 5.5. wurden mit 34 g (327 mMol) Malonsäure in 200 ml Pyridin und 15 ml Piperidin 2 Std. auf dem Wasserbad und weitere 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde in überschüssige 5n HCl eingegossen. Der ausgefallene rote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und aus viel Wasser umkristallisiert.
F: 234/6°C (Z); Ausb.: 27,9 g (134 mMol), 82 %.

3,4 -Diamino-zimtsäure , 6.6.

10 g (48 mMol) 6.5. wurden in eine heiße Lösung von 20 g Zinn(II)-oxidhydrat (72) und 7 g KOH in 200 ml Wasser eingetragen. Die rote Farbe von 6.5. verschwand nach wenigen Minuten. Die heiße Lösung wurde mit HCl-Gas übersättigt, so daß sich beim Abkühlen gelbliche Kristalle des Dihydrochlorids ausschieden. Aus der heißen wäßrigen Lösung dieses Hydrochlorides schieden sich bei Zugabe von Natriumacetat bräunlich gelbe Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden.
F: 165/6°C (Z), (bräunliche Nadeln); Ausb.: 4,7 g (26,4 mMol), 55 %.

B-[1H-Benztriazolyl-5(6)]-acrylsäure , 6.7.

A : aus 6.6.:

4,5 g (25,3 mMol) 6.6.(es konnte auch das Hydrochlorid eingesetzt werden) wurden in 30 ml 30%iger Essigsäure gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurde eine kalte Lösung von 2,5 g NaNO₂ in 5 ml Wasser gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf 20°C wurde noch 2 Std. bei Raumtemperatur unter öfterem Umschütteln belassen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus mit H₂SO₄ angesäuertem Wasser umkristallisiert.
F: •H₂O: 208/10°C (Z); Ausb.: 5,0 g (24 mMol), 95 %.

B : aus 5.7.:

4,5 g (30,6 mMol) 5.7. wurden mit 6 g Malonsäure in 50 ml Pyridin und 3,5 ml Piperidin 2 Std. auf dem Wasserbad und weitere 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in soviel verd. HCl eingerührt, daß ein pH-Wert von 3 bis 4 resultierte. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, aus NaOH / HCl umgelöst und anschließend aus mit H₂SO₄ angesäuertem Wasser umkristallisiert.
F: •H₂O: 208/10°C, nach Trocknung bei 80°C im Vakuum F: 275°C (subl. ab 195°C) - farblose Kristalle; Ausb.: 3,5 g (18,5 mMol), 60 %.

C : aus 6.9.:

500 mg (2,2 mMol) 6.9. wurden mit 10 ml 5%iger NaOH 10 Min. auf

80°C erwärmt, wobei sich alles löste. Dann wurde mit HCl angesäuert und abgekühlt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen.

F: H_2O : 208/10°C; Ausb.: 435 mg (2,1 mMol), 95 %.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ber.	C	52,17	H	4,38	N	20,28
(207,20)	gef.	C	52,41	H	4,07	N	20,03
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$	ber.	C	57,14	H	3,73	N	22,21
(189,18)	gef.	C	56,96	H	3,69	N	22,31

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

3-Nitro-4-acetylamino-zimtsäure , 6.4.

5,0 g (24 mMol) 6.5. wurden in 30 ml Acetanhydrid in der Wärme gelöst (5 Min. auf 95°C). Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, abfiltriert und aus verd. Essigsäure umkristallisiert. F: 260/5°C (orange-gelbe Nadeln); Ausb.: 5,4 g (21,4 mMol), 89 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ = 2,10 ppm (s, 3H); 6,59 (d, $J=16\text{Hz}$, 1H tr.); 7,62 (d, $J=16\text{Hz}$, 1H tr.); 7,72 (d, 1H); 8,00 (dd, 1H); 8,21 (d, 1H) 10,34 (s, 1H acide).

MS (160°C): m/e: 250 M^+ ; 207 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$; 190 $[\text{207}-\text{OH}]^+$; 162 $[\text{190}-\text{CO}]^+$, $[\text{207}-\text{COOH}]^+$; 116 $[\text{162}-\text{NO}_2]^+$; 89 $[\text{116}-\text{HCN}]^+$; 88 $[\text{116}-\text{H}_2\text{CN}]^+$; 62 $[\text{88}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$; 161 $[\text{207}-\text{NO}_2]^+$; 90 $[\text{116}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$; 63 $[\text{90}-\text{HCN}]^+$.

3-Amino-4-acetylamino-zimtsäure , 6.8.

5,0 g (19,8 mMol) 6.4. wurden in 80 ml 50%igem Aethanol gelöst und mit 3 ml 45%iger NaOH versetzt. Dazu wurden 12 g Natriumdithionit gegeben und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde auf 0°C gekühlt und die ausgefallenen anorganischen Salze abgesaugt. Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert. In dieser Form wurde das Amin 6.8. weiterverarbeitet, da es sich nicht isolieren ließ.

B- [1-Acetyl-benzotriazolyl-(5)]-acrylsäure , 6.9.

Die Aminlösung 6.8., die mit HCl angesäuert war, wurde auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 5 g NaNO_2 in wenig Wasser versetzt. Es schied sich sehr bald ein Niederschlag ab, der, nachdem die Reaktionsmischung noch 1 Std. bei Raumtemperatur gestanden hatte, abfiltriert und aus verd. Essigsäure umkristallisiert wurde. Die Substanz sublimierte ab 175 °C und schmolz unter Zersetzung bei F: 240/3°C (Z), (farblose Kristalle); Ausb.: 2,52 g (10,9 mMol), 55 % bezogen auf 6.4.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$	ber.	C	57,14	H	3,92	N	18,17
(231,22)	gef.	C	56,86	H	4,08	N	18,09

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s.S. 37, Tab.III.

MS (100°C): m/e: 231 M^+ ; 186 $[\text{M}-\text{OH}-\text{CO}]^+$; 160 $[\text{186}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$; 117 $[\text{160}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$; 89 $[\text{117}-\text{N}_2]^+$; 62 $[\text{89}-\text{HCN}]^+$; 189 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}]^+$; 161 $[\text{189}-\text{N}_2]^+$;

134 [161-HCN]*; 117 [134-OH]*; 89 [117-CO]*; 63 [89-C₂H₂]*; 172 [189-OH]*; 144 [172-CO]*; 116 [144-N₂]*; 89 [116-HCN]*; 203 [M-CO]*; [M-N₂]*; 145 [189-CO₂]*.

zu 3.1.6.

5(6)-Chlor-1H-benzotriazol , 7.7.

14,3 g (0,1 Mol) 4-Chlor-o-phenylendiamin wurden in 25 ml Eisessig und 75 ml Wasser gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung von 7,5 g NaNO₂ in 12 ml Wasser versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 Std. wurde der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. F: 155/6°C (farblose Kristalle); Ausb.: 13,7 g (89 mMol), 89 %.

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

4-Brom-acetanilid , 8.3.

Zu 38 g (0,355 Mol) Acetanilid in 180 ml Eisessig wurden innerhalb von 10 Min. 44 g (0,71 Mol) Brom getropft und 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit 400 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und zweimal in je 500 ml Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wurde aus CHCl₃ umkristallisiert. F: 165/6°C (farblose Kristalle); Ausb.: 56 g (0,262 Mol), 74 %.

2-Nitro-4-brom-acetanilid , 8.4.

20 g (93,5 mMol) 8.3. wurden in 150 ml Acetanhydrid gelöst und in Eiswasser gekühlt. Dann wurden 20 ml HNO₃ (d 1,42) unter Rühren so zuge tropft, daß die Temperatur stets zwischen 25 und 30°C lag. Eine Std. nach beendetem Zutropfen wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und aus verd. Methanol umkristallisiert. F: 101/2°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 17 g (65,6 mMol), 70 %.

2-Nitro-4-bromanilin , 8.5.

16,5 g (63,7 mMol) 8.4. wurden mit 100 ml Claisen-alkali (88 g KOH und 63 ml Wasser auf 250 ml mit Methanol aufgefüllt) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Methanol und der Ester im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit CHCl₃ extrahiert. Die in CHCl₃ lösliche Substanz wurde aus Wasser umkristallisiert.

F: 111°C (orange-gelbe Nadeln); Ausb.: 9,9 g (45,6 mMol), 72 %.

4-Brom-o-phenylendiamin , 8.6.

7 g (32,3 mMol) 8.5. wurden portionsweise zu einer warmen Lösung von 42 g SnCl₂·2H₂O in 71 ml konz. HCl gegeben. Nach 30 Min. wurde in überschüssige 30%ige NaOH eingetragen und ausgeäthert. Die ätherische Phase wurde neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Das Diamin wurde aus Benzol/Ligroin oder aus CCl₄ umkristallisiert.

F: 65°C (farblose Blättchen); Ausb.: 3,7 g (19,8 mMol), 61 %.

5(6)-Brom-1H-benztriazol , 8.7.

12 g (64 mMol) 8.6. wurden analog 7.7. diazotiert. 8.7. wurde aus Xylol umkristallisiert.
F: 151°C (farblose Kristalle); Ausb.: 10,7 g (53,8 mMol), 84 %.
¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

zu 3.2.1.

3-Nitro-4-amino-styrol , 14.5.

5g (24 mMol) 6.5. wurden mit 6 g gekörntem Kupfer gut vermischt und unter Stickstoff in einem kleinen Kolben im Metallbad bei 235 bis 250°C geschmolzen. Dann wurde Wasserstrahlvakuum angelegt und über einen mit Watte ausgelegten kurzen Luftkühler ca. 15 Min. destilliert. Das rote Sublimat wurde aus der Watte mit CHCl₃ extrahiert, das anschließend zum Herauslösen der restlichen Zimtsäure mit verd. NaOH gewaschen wurde. Die organische Phase wurde dann getrocknet (mit Na₂SO₄) und eingeengt und das 14.5.daraufhin mit Ligroin ausgefällt.
F: 81°C (rote Nadeln); Ausb.: 1,02 g (6,24 mMol), 26 %.

3,4-Diaminostyrol , 14.6.

1 g (6,12 mMol) 14.5. wurden in 40 ml Aethanol, 20 ml Wasser und 5 ml konz. Ammoniak gelöst und unter Rühren bei 20°C mit 4 g Natriumdithionit versetzt. Nach 1 Std. wurde im Vakuum bei 25°C eingeengt, mit wenig NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert.
F: 51/2°C (farblose Blättchen); Ausb.: 490 mg (3,67 mMol), 60 %.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,38 ppm (s, 4H acide); 5,09 (dd, J=1,5Hz, J=11Hz, 1H); 5,58 (dd, J=1,5Hz, J=18Hz, 1H); 6,66 (dd, 1H); 6,8 (m, 3H).

5(6)-Vinyl-1H-benztriazol , 14.7.

1 g (7,46 mMol) 14.6. wurden in 80 ml Wasser und 3 ml Eisessig gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit 800 mg NaNO₂ in wenig Wasser versetzt. Der entstandene gelbliche Niederschlag wurde nach 2 Std. abfiltriert und aus kaltem DMSO/Wasser umgefällt. F: ab 170°C wurde eine Veränderung beobachtet, die auf eine Zersetzung oder wahrscheinlicher auf Polymerisation zurückgeführt wurde. Ausb.: 270 mg (1,87 mMol), 25 %.

C ₈ H ₇ N ₃	ber.	C 66,19	H 4,86	N 28,95
(145,16)	gef.	C 65,88	H 4,65	N 28,67

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

zu 3.3.1.

4-Acetylamino-diphenyl , 9.3.

16,9 g (0,1 Mol) 4-Amino-diphenyl wurden in 70 ml Benzol gelöst und vorsichtig mit 11,6 g Acetanhydrid versetzt. Dann wurde auf dem Wasserbad (75°C) 30 Min. erwärmt, abgekühlt, abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert.

F: 176/7°C (farblose Nadeln); Ausb.: 20,7 g (98 mMol), 98 %.

3-Nitro-4-acetylamino-diphenyl , 9.4.

21,1 g (0,1 Mol) 9.3. wurden in 100 ml Eisessig in der Wärme gelöst und auf 70°C im Wasserbad erwärmt. Dazu wurde unter Rührung eine Mischung aus 4,7 ml HNO₃ (d 1,52) und 4,7 ml Eisessig so zugetropft, daß die Temperatur konstant blieb. Dann wurde noch 30 Min. bei 70°C gerührt, anschließend abgekühlt und auf Eis gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert, wobei die mit gebildeten Nebenprodukte in der Mutterlauge verblieben.

F: 131/2°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 18,2 g (71 mMol), 71 %.

3-Nitro-4-amino-diphenyl , 9.5.

17,8 g (70 mMol) 9.4. wurden in 150 ml 3%iger methanolischer KOH 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dabei fiel 9.5. aus. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

F: 174/5°C (rote Nadeln); Ausb.: 14,4 g (67,3 mMol), 96 %.

3,4-Diamino-diphenyl , 9.6.

14,2 g (66,4 mMol) 9.5. wurden portionsweise in eine Lösung von 52 g SnCl₂·2H₂O und 50 ml konz. HCl unter Rühren eingetragen, wobei die rote Farbe schnell verschwand. Danach wurde noch 1 Std. gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 45%iger NaOH stark alkalisch gemacht. Der in der Kälte ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und in siedendem Aethanol aufgenommen. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser fiel das Diamin aus.

F: 102°C (bräunliche Blättchen); Ausb.: 10,3 g (55,8 mMol), 84 %.

5(6)-Phenyl-1H-benzotriazol , 9.7.

10 g (54,2 mMol) 9.6. wurden in 80 ml 30%iger Essigsäure gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit einer kalten Lösung von 4 g NaNO₂ in 10 ml Wasser versetzt. Nach einer Std. wurde 10 Min. auf 80°C erwärmt, dann abgekühlt, abgesaugt und der Niederschlag aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 156/7°C (farblose Blättchen); Ausb.: 9,8 g (50,4 mMol), 93 %.

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

1-Acetyl-5(6)-phenyl-benztriazol , 9.9.

1,0 g (5,1 mMol) 9.7. wurden mit 15 ml Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 2 ml Acetylchlorid weitere 30 Min. erhitzt. Dann wurde abgekühlt, auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 89°C (farblose Kristalle); Ausb.: 1,14 g (4,8 mMol), 95 %.

¹H-NMR-Spektrum s.S.28.

MS (80°C): m/e 237 M⁺; 208 [M-N₂-H]⁺; 193 [208-CH₃]⁺; 165 [193-CO]⁺; 138 [165-HCN]⁺; 139 [178-C₂H₅]⁺; 88 [139-C₄H₇]⁺; 76 [139-C₅H₈]⁺; 74 [139-C₅H₈]⁺; 62 [139-C₆H₉]⁺.

zu 3.3.2.

Di-[1H-benztriazolyl-(5.5')] , 10.7.

5,34 g (25 mMol) 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenyl wurden in 6 ml Eisessig und 30 ml Wasser suspendiert, auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit einer kalten Lösung aus 4 g NaNO₂ in 6 ml Wasser versetzt. Nach 2stündigem Stehen bei 20 °C wurde der sandbraune Niederschlag abfiltriert und zweimal aus verd. HCl umkristallisiert.

F: Zersetzung zwischen 340 und 350°C (hellbraune amorphe Substanz); Ausb.: 5,8 g (24,5 mMol), 98 %.

C ₁₂ H ₈ N ₆ · H ₂ O	ber.	C 56,64	H 3,93	N 33,04
(254,23)	gef.	C 56,43	H 3,83	N 32,90

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

zu 3.3.3.

3-Nitro-4-acetylamino-toluol , 13.4.

22 g (0,2 Mol) p-Toluidin wurden mit 100 ml Acetanhydrid kurz zum Sieden erhitzt, unter Rühren auf 20°C gekühlt und langsam mit 40 ml Diacetylorthosapetersäure so versetzt, daß die Temperatur nicht über 40°C stieg. Dann wurde noch 2 Std. bei 20°C gerührt und auf Eis hydrolysiert. Das abfiltrierte Produkt wurde aus verd. Aethanol umkristallisiert.

F: 97°C (gelbe Nadeln); Ausb.: 32,6 g (0,168 Mol), 84 %.

3-Amino-4-acetylamino-toluol , 13.8.

10 g (51,5 mMol) 13.4. wurden in 100 ml Aethanol, 50 ml Wasser und 10 ml konz. Ammoniak gelöst und mit 32 g Na₂S₂O₄ portionsweise versetzt. Nach 2 Std. wurde im Vakuum eingengt, mit wenig NaOH alkalisch gemacht und mit CHCl₃ extrahiert. Dann wurde das CHCl₃ abgezogen und der ölige Rückstand aus Wasser umkristallisiert.

F: 131°C (farblose Kristalle); Ausb.: 6,4 g (39 mMol), 76 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,47 ppm (s, 3H); 2,63 (s, 3H); 7,15 (dd, 1H); 7,50 (d, J=2 Hz, 1H); 7,58 (d, J=9 Hz, 1H); die aciden Protonen gaben sehr breite, schlecht beschreibbare Signale.

1-Acetyl-5-methyl-benztriazol , 13.9.

6 g (36,6 mMol) 13.8. wurden in 70 ml Wasser und 7 ml Eisessig gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 3 g NaNO₂ in wenig Wasser unter Umschütteln versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei 20°C wurde im Vakuum bei 50°C auf 30 ml eingengt. Der in der Kälte ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus verd. Aethanol oder aus Ligroin umkristallisiert.

F: 131/2°C (farblose Kristalle); Ausb.: 5,5 g (31,5 mMol), 86 %.

C ₉ H ₉ N ₃ O	ber.	C 61,70	H 5,18	N 23,99
(175,19)	gef.	C 61,43	H 5,34	N 23,73

¹H-NMR-Spektrum s.S. 37, Tab.III.

MS (40°C) : m/e 175 M⁺; 174 [M-H]⁺; 146 [174-N₂]⁺; 104 [146-CH₂CO]⁺; 77 [104-HCN]⁺; 132 [M-CH₃CO]⁺; 117 [132-CH₃]⁺; 90 [117-HCN]⁺; 62 [90-N₂]⁺; 131 [174-CH₃CO]⁺; 103 [131-N₂]⁺; 76 [103-HCN]⁺.

5(6)-Methyl-1H-benztriazol , 13.7.

A : aus 13.6.:

12,2 g (0,1 Mol) 3,4-Diaminotoluol, 13.6., wurden in 50 ml 30%iger Essigsäure gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Schütteln mit einer kalten Lösung von 7 g NaNO₂ in 15 ml H₂O versetzt. Nach 2 Std. wurde mit Aether extrahiert und die getrocknete und eingengte Lösung mit Ligroin versetzt. Neben bräunlichem Öl kristallisierten farblose Blättchen aus.

F: 84°C; Ausb.: 2,4 g (18 mMol), 18 %.

B : aus 13.9.:

5 g (28,6 mMol) 13.9. wurden mit 20 ml 5%iger NaOH 5 Min. auf 80°C erhitzt, wobei vollständige Lösung eintrat, anschließend mit verd. H₂SO₄ schwach angesäuert. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, die aus Benzol, Toluol oder Aether/Ligroin umkristallisiert werden konnten.

F: 84/5°C; Ausb.: 3,5 g (26,3 mMol), 92 %.

C ₇ H ₇ N ₃	ber.	C 63,14	H 5,30	N 31,56
(133,16)	gef.	C 63,01	H 5,55	N 31,32

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

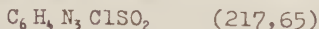
zu 3.3.4.

1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid , 11.7.

11,9 g (0,1 Mol) 1H-Benztriazol wurden langsam in 35 g (0,3 Mol) Chlorsulfonsäure, die auf 0°C gekühlt war, eingetragen. Danach

wurde innerhalb von 30 Min. auf 120 bis 130°C erwärmt. Nach 1 Std. bei dieser Temperatur wurde gekühlt und vorsichtig in zerstoßenes Eis eingerührt. Nach 15 Min. wurde abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet und anschließend aus Benzol/Ligroin (40-80°C) umkristallisiert.

F: 142/3°C (farblose Kristalle); Ausb.: 15,6 g (72 mMol), 72 %.



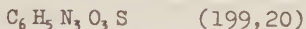
ber.	C	33,11	H	1,85	N	19,31	S	14,73	Cl	16,29
gef.	C	33,43	H	1,91	N	19,47	S	14,56	Cl	16,65

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

1H-Benztriazol-5(6)-sulfonsäure , 12.7.

Die im vorigen Absatz beschriebene Reaktionsmischung von 11.7. wurde auf Eis gegossen und unter gelindem Erwärmen 3 Std. lang gerührt. Es entstand eine klare Lösung, die im Vakuum stark eingengt wurde. Die verbliebene viskose Flüssigkeit wurde in Aceton eingerührt. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und aus Wasser/Aceton umgefällt.

F: >290°C (farblose Kristalle); Ausb.: 12,1 g (61 mMol), 60 %.



ber.	C	36,18	H	2,53	N	21,10	S	16,10
gef.	C	36,10	H	2,49	N	20,96	S	15,89

¹H-NMR-Spektrum s.S. 35, Tab.II; MS s.S. 38 ff.

zu 5.2.1.1.

p-Aminostyrol

22 g (0,16 Mol) 4-Amino-β-phenyläthylalkohol wurden mit 11 g (0,196 Mol) pulverisierter KOH und 200 mg tert.-Butylbrenzcatechin gut in einem Mörser vermischt und in einen 100 ml-Kolben einer Vakuum-Destillationsapparatur gegeben, die mit N₂ gespült wurde. Das Gemisch wurde unter Normaldruck bei 160-165°C im Metallbad geschmolzen, danach wurde Wasserstrahlvakuum angelegt und die Vorlage mit Eiswasser gekühlt. Während zunächst Wasser, dann p-Aminostyrol überging, wurde die Temperatur langsam auf 340°C gesteigert. Zum Schluß wurde die Destillation durch Erwärmung mit einer Flamme zu Ende geführt. Zur Entfernung des Wassers im Destillat wurde das feste farblose Produkt in Aether/Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase mit Aether gewaschen. Die vereinigten Aetherphasen wurden mit CaCl₂ getrocknet und filtriert. Der Aether wurde abgezogen und das verbliebene Öl im Vakuum destilliert. Kp. 75-77°C. Im Kühltisch kristallisierte das p-Aminostyrol zu farblosen Kristallen, F: 23°C. Ausb.: 14,8 g (0,124 Mol), 78 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,55 ppm (s, 2H acide); 5,08 (dd, J=1,5Hz, J=11 Hz, 1H); 5,59 (dd, J=1,5 , J=18,1H); 6,72 (dd, J=11, J=18, 1H); 6,62 (d, 2H); 7,29 (d, 2H).

Polymerisation von p-Aminostyrol , P 1.0. ; P 2.0.

Polymerisation in Substanz: 5,95 g (50 mMol) p-Aminostyrol wurden mit 82 mg (0,5 mMol) AIBN versetzt und im Bombenröhrchen nach Spülung mit Stickstoff im Vakuum eingeschmolzen. Dann wurde 24 Std. bei 60°C und 48 Std. bei 70°C polymerisiert. Das entstandene feste Polymere wurde grob zerkleinert und in einem Glasfiliertiegel in einem Extraktor mit Benzol 8 Std. extrahiert. Der in Benzol unlösliche Teil wurde in 2n HCl gelöst und vorsichtig mit verd. NaOH wieder ausgefällt. Das Polymere wurde abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Der Erweichungsbereich lag bei 145-155°C. Ausb. 2,1 g P 1.0..

$(C_8H_9N)_n$	ber.	C	80,67	H	7,56	N	11,76
(119,2) _n	gef.	C	80,25	H	7,55	N	11,40

Polymerisation in Lösung: 1,6 g (13,4 mMol) p-Aminostyrol wurden in 5 ml Xylol gelöst und mit 22 mg (0,15 mMol) AIBN versetzt. Es wurde 24 Std. bei 60°C und 48 Std. bei 70°C polymerisiert. Dann wurde das Xylol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 2n HCl aufgenommen. Mit verd. NaOH wurde dann das Oligomere ausgefällt, danach abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Erweichungsbereich 120-135°C; Ausb. 1,1 g P 2.0..

zu 5.2.1.2.

Die Durchführung der einzelnen Reaktionsschritte zum Aufbau des Benzotriazolsystems an oligomerem p-Aminostyrol ist den Abschnitten 5.2.2. und 5.3. zu entnehmen.

zu 5.2.2.1.

Copolymere aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester

Polymerisation in Substanz:

P 4.0.: 11,9 g (0,1 Mol) p-Aminostyrol und 10,0 g (0,1 Mol) Methacrylsäuremethylester wurden mit 350 mg (2,13 mMol) AIBN in ein Bombenrohr eingewogen. Die Mischung wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren, mehrmals abwechselnd evakuiert und unter Stickstoff belüftet und anschließend unter Vakuum aufgetaut. Die so von Restsauerstoff befreite Reaktionsmischung wurde 20 Std. bei 50°C, 24 Std. bei 60°C und 24 Std. bei 70°C polymerisiert. Das erhaltene harte Copolymerisat wurde zerkleinert ($\leq 0,7$ mm) in eine Extraktionshülse überführt und 65 Std. in einem Soxhlet-Extraktor mit Methanol extrahiert. Anschließend wurde das Harz im Vakuum über P_2O_5 bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es hatte einen Erweichungspunkt von 170-175°C. Ausb. 18,4 g (75 %).

Elementaranalyse s. S. 58.

P 5.0.: Es wurde, wie bei P 4.0. beschrieben, verfahren; dem Mon-

merengemisch wurde nur in Abänderung 1 Mol% p-DVB zugesetzt, das sind 260 mg (2 mMol) für den gegebenen Ansatz. Das erhaltene Copolymere zeigte bis 300°C keinen Schmelz- oder Erweichungspunkt, zersetzte sich aber ab 270°. Ausb. 18 g (73 %). Elementaranalyse s. S. 58.

Polymerisation in Lösung:

P 6.0.: 5,95 g (0,05 Mol) p-Aminostyrol wurden mit 5,0 g (0,05 Mol) Methacrylsäuremethylester, 260 mg (2 mMol) p-DVB und 300 mg AIBN in 50 ml Xylol gelöst und in einem Schliffenmeyer unter Stickstoff gut verschlossen. Die Polymerisation wurde 20 Std. bei 50°C, 24 Std. bei 60°C und 24 Std. bei 70°C durchgeführt. Nach ca. 3-4 Std. bei 60°C begann sich ein farbloses Polymerisat abzuscheiden. Am Ende der Polymerisation wurde die Suspension in 400 ml Methanol eingerührt und 16 Std. bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das farblose gequollene Harz abgesaugt und in einem Soxhlet-Extraktor noch 70 Std. mit Methanol extrahiert. Nach Trocknung des Harzes bei Raumtemp. im Vakuum über P_2O_5 erhielt man es als feines weißes Pulver. Bis 300°C zeigte es keine Veränderung. Ausb. 7,6 g (70 %). Elementaranalyse s. S. 58.

zu 5.2.2.2.

Darstellung von Copolymeren mit 4-Acetylaminostyrol-Einheiten

P 4.1., P 5.1., P 6.1.: Die drei Copolymere P 4.0., P 5.0. und P 6.0. wurden nach der gleichen Methode N-acetyliert: etwa 15-18 g des jeweiligen Copolymeren wurden in 250 ml Acetanhydrid suspendiert, mit 10 ml Acetylchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß wurden P 4.1. 60 Min., P 5.1. 90 Min. und P 6.1. 3 Std. gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Harze in die ca. 6fache Menge Eiswasser eingerührt. Nach 1 Std. wurde scharf abgesaugt und erneut in 1,5 l Wasser suspendiert und weitere 20 Std. gerührt. Die in Acetanhydrid glasigen Polymeren wurden weiß und entquollen langsam. Sie wurden dann abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 bei Raumtemp. getrocknet.

Umsätze und Elementaranalysen s. S. 60.

zu 5.2.2.3.

Darstellung von Copolymeren mit 3-Nitro-4-acetylaminostyrol-Einheiten

P 4.2., P 5.2., P 6.2.: Die drei Copolymere P 4.1., P 5.1. und P 6.1. wurden nach der gleichen Methode nitriert: etwa 15-17 g des jeweiligen Copolymeren wurden in 150 ml Acetanhydrid suspendiert und bei Raumtemperatur 12 Std. gequollen. Dann wurden unter gutem Rühren 50 ml Diacetylorthosalpetersäure so zugetropft, daß die Temperatur 45°C nicht überschritt. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 3 Std. bei 45°C und anschließend 20 Std. bei Raumtemp. gerührt. Die erhaltene rotbraune Suspension wurde auf Eis gegossen. Die nitrierten Polymeren fielen dabei sofort als tiefgelbe feine Körnchen an (P 5.2. und P 6.2.), während das sehr stark gequollene P 4.2. zusammenklumpte. Dieses klebrige

P 4.2. wurde erst nach mehrstündigem Rühren in Wasser fest und zerkleinerbar. Alle Harze wurden gewaschen, indem sie je zweimal in 1,5 l Wasser 20 Std. gerührt wurden. Dann wurden sie abgesaugt, mehrfach mit warmem Wasser gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 und KOH bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsätze und Elementaranalysen s. S. 62.

zu 5.2.2.4.

Darstellung eines Copolymeren mit 3-Nitro-4-aminostyrol-Einheiten

P 6.3.: Das Polymere P 6.2. (6,5 g) wurde in 150 ml konz. HCl suspendiert und bei guter Rührung 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das tiefgelbe P 6.2. wurde nach Zugabe der HCl sehr schnell orange. Danach wurde in 600 ml Wasser eingegossen und gerührt und nach 2 Std. abgesaugt. Das mit warmem Wasser gewaschene Harz wurde über CaCl_2 im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsatz und Elementaranalyse s. S. 64.

zu 5.2.2.5.

Darstellung eines Copolymeren mit 3,4.-Diaminostyrol-Einheiten

P 6.4.:

Das Copolymere P 6.3. (5,5 g) wurde in 150 ml Wasser suspendiert, indem 35 g Natriumdithionit gelöst waren. Es wurden 40 ml konz. Ammoniak hinzugegeben und 25 Std. bei 20°C gerührt. Danach wurde innerhalb von 3 Std. auf 80°C erhitzt und weitere 6 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Abschließend wurde noch 15 Std. bei 20°C gerührt. Die anfänglich dunkelbraune Suspension wurde im Laufe der Reduktion immer heller, bis sie zum Schluß fahlgelb war. Es wurde abgesaugt und nochmals 10 Std. in Wasser suspendiert, gerührt. Danach wurde erneut abgesaugt, gut mit warmem Wasser gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsatz und Elementaranalyse s. S. 66.

zu 5.2.2.6.

Darstellung eines Copolymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten

P 6.5.: Das Copolymere P 6.4. (5,5 g) wurde in 150 ml Wasser und 30 ml Essigsäure aufgeschlämmt und unter Rührung auf 0°C gekühlt. Dazu wurde langsam eine Lösung von 5 g NaNO_2 in 20 ml Wasser getropft. Es wurde zunächst 3 Std. bei 0°C, dann 15 Std. bei 20°C gerührt und anschließend langsam auf 80°C erwärmt und 10 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, in Wasser suspendiert und nochmals 10 Std. gerührt. Nach dem erneuten Absaugen wurde mit warmem Wasser gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 bei 20°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsatz und Elementaranalyse s. S. 68.

zu 5.2.2.7.

Darstellung von Copolymeren mit 3-Amino-4-acetylaminostyrol-Einheiten

P 4.6., P 5.6.: Die Reduktion der Nitrogruppe der Polymeren P 4.1. und P 5.1. wurde nach der gleichen Methode durchgeführt, die in Abschn. 5.2.2.5. beschrieben ist.
Umsätze und Elementaranalysen s. S. 70.

zu 5.2.2.8.

Darstellung von Copolymeren mit 1-Acetylbenztriazol-Einheiten

P 4.7. und P 5.7.: Die Umsetzung der Copolymeren P 4.6. und P 5.6. mit NaNO_2 wurde wie in Abschn. 5.2.2.6. beschrieben durchgeführt. Während der Reaktion änderte sich die Farbe der Polymeren nicht.
Umsätze und Elementaranalysen s. S. 72.

zu 5.2.2.9.

Darstellung von Copolymeren mit 1H-Benztriazol-Einheiten

P 4.5.: saure Verseifung von P 4.7.:
5 g des Polymeren P 4.7. wurden in 80 ml konz. HCl 8 Std. unter Rückfluß und ständigem Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt, in 50 ml Wasser suspendiert und auf 0°C gekühlt. In diese Suspension wurde sehr langsam (2 Std.) eine Lösung von 6 g NaNO_2 in wenig Wasser getropft und weitere 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde langsam erwärmt und 5 Std. in der Siedehitze gerührt. Das danach abgekühlte Polymere wurde abgesaugt, in 100 ml Wasser nochmals 3 Std. erwärmt, erneut abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über CaCl_2 bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz wurde ein dunkelbraunes Pulver erhalten.

P 4.5.1. und P 5.5.: alkalische Verseifung von P 4.7. und P 5.7.:
je 5 g der Polymeren P 4.7. bzw. P 5.7. wurden unter Rühren mit 100 ml 20 %iger NaOH 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in überschüssige halbkonz. HCl eingegossen, kurz abgesaugt und nochmals mit 2n HCl 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Diese Suspension wurde danach auf 0°C gekühlt und mit einer wäßrigen Lösung von 5 g NaNO_2 langsam versetzt. Nach 5stündigem Rühren wurde langsam erwärmt und nochmals 5 Std. in der Siedehitze gerührt. Dann wurde abgesaugt, in Wasser erneut 3 Std. erhitzt, wiederum abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach der üblichen Methode getrocknet. Die Polymeren fielen als braune Pulver an.

Umsätze und Elementaranalysen s. S. 74.

zu 5.3.

Aufbau des Benztriazolsystems an handelsüblichem Polyaminostyrol

Polyaminostyrol, P 3.0.,: Hersteller SERVA-Chemie.

zu 5.3.1. Darstellung von P 3.1.:

5 g Polyaminostyrol P 3.0. wurden in 50 ml Acetanhydrid und 5 ml Acetylchlorid suspendiert und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, in Wasser eingerührt und 15 Std. gerührt. Nach erneuter Filtration wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Zur Nitrierung konnte das Polymere auch sofort vor der Behandlung mit Wasser weiterverarbeitet werden.

zu 5.3.2. Darstellung von P 3.2.:

5,4 g des Polymeren P 3.1. wurden in 50 ml Acetanhydrid suspendiert und auf $-5^{\circ}C$ gekühlt. Dazu wurden langsam 20 ml Diacetylorthosalpetersäure getropft. Die Temperatur sollte während der Reaktion $40^{\circ}C$ nicht überschreiten. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 6 Std. unter Rühren auf dem Wasserbad bei $40^{\circ}C$ gehalten, danach weitere 15 Std. bei Raumtemperatur. Anschließend wurde auf Eis gegossen und 15 Std. hydrolysiert. Das dunkelbraune P 3.1. war zu einem hellen braungelben Pulver, P 3.2. geworden. Abschließend wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

zu 5.3.3. Darstellung von P 3.3.:

5 g des Polymeren P 3.2. wurden unter gutem Rühren 8 Std. mit 50 ml konz. HCl unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und abgesaugt. Das Polymere wurde in überschüssige 2n NaOH eingerührt, auf $50^{\circ}C$ kurz erwärmt und 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde abgesaugt, alkalifrei gewaschen und getrocknet. Das Polymere P 3.3. war von gelbbrauner Farbe.

zu 5.3.4. Darstellung von P 3.4.:

4,2 g des Polymeren P 3.3. wurden in 150 ml Wasser suspendiert, mit 20 g $Na_2S_2O_4$ und 15 ml konz. Ammoniak versetzt. Es wurde 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Suspension wurde während der Reduktion wesentlich heller. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und das Polymere erneut in warmem Wasser 6 Std. gerührt. Abschließend wurde erneut abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und getrocknet.

zu 5.3.5. Darstellung von P 3.5.:

4,0 g des Polymeren P 3.4. wurden in 100 ml 2n HCl suspendiert und unter gutem Rühren auf $0^{\circ}C$ gekühlt. Dazu wurde langsam eine kalte Lösung von 5 g $NaNO_2$ in 10 ml Wasser so zugetropft, daß die Temperatur nicht anstieg. Bei $0^{\circ}C$ wurde noch 8 Std., anschließend bei Raumtemperatur 15 Std. und zuletzt bei $80^{\circ}C$ 8 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 bei $20^{\circ}C$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

zu 5.4.

Umsetzung von Polystyrol mit 1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid

P 7: Das zu dieser Reaktion verwendete Polystyrol war ein Perlpolymerisat (Durchmesser $\leq 0,1$ mm), das mit 5 % DVB vernetzt war und Schwammstruktur hatte.

5 g (48 mMol) dieses Polystyrols wurden in 60 ml Nitrobenzol unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Std. bei Raumtemperatur vorgequollen. Dazu wurden unter Rühren 10,8 g (50 mMol) Benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11,7., und 14,6 g (110 mMol) trockenes $AlCl_3$ zugegeben. Es wurde bei 70°C 72 Std. gerührt, wobei sich die Suspension langsam violett-schwarz färbte. Nach dem Abkühlen wurde in 400 ml Methanol gegossen und mit 2n HCl deutlich sauer gemacht und 6 Std. gerührt. Es wurde zunächst abgesaugt, in angesäuertem Wasser/Methanol (1:3) 72 Std. gerührt, erneut abgesaugt und mehrfach mit Methanol und Wasser gewaschen. Das schwarze Produkt, das in der vorgegebenen Perlenform weiterhin vorlag, wurde abschließend getrocknet und analysiert, s.S. 79.

Bei einem entsprechenden Versuch mit der zum Sulfochlorid äquimolaren Menge $AlCl_3$, trat keinerlei Reaktion ein.

zu 6.1.

Polymere mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten

Jeweils 3 g des Polymeren wurden in 120 ml 50 %iger Essigsäure suspendiert, gut gerührt und auf 5°C gekühlt. Dazu wurde in dem abgedunkelten Gefäß langsam 10 ml einer käuflichen Natriumhypochloritlösung (ca. 10 % aktives Chlor) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 24 Std. gerührt. Danach wurde abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen, weitere 20 Std. in Wasser suspendiert und gerührt, erneut abgesaugt, und getrocknet. Die Harze wurden stets bei Raumtemperatur im Vakuum über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie färbten feuchtes KJ-Stärkepapier sehr schnell blau.

Die Chlorierung der Harze mit tert.-Butylhypochlorit wurde analog durchgeführt. Das t-BuOCl wurde dabei langsam zugetropft. Während der Chlorierung wurde stets darauf geachtet, daß ein Ueberschuß an t-BuOCl vorhanden war (Prüfung mit KJ-Stärkepapier). Beim Waschprozeß wurde das angetrocknete Harz zwischendurch zur Entfernung des t-BuOCl mit CCl_4 behandelt.

Bestimmung des Gehältes an aktivem Chlor:

Jodometrische Bestimmung:

In einem Schliffertenmeyer wurden 0,2 - 0,5 g des Harzes eingewogen, in Wasser suspendiert, mit Eisessig angesäuert und mit überschüssigem KJ versetzt. Die Suspension wurde auf 35°C erwärmt und gut gerührt. Nach 22 Std. wurde mit 0,1 n Thiosulfatlösung mit Stärke als Indikator titriert. Zur Kontrolle der Vollständigkeit des Umsatzes wurden noch einige Stunden gerührt und

evtl. noch entstandenes J_2 nachtitriert. Die jodometrische Titration kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

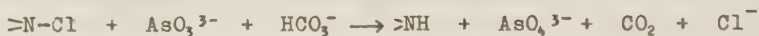


1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ - Lsg. entspricht 0.05 mg-Atom Cl

Arsenometrische Bestimmung:

In einem Schliffenmeyer wurden 0,2 - 0,5 g des chlorierten Harzes eingewogen, und in Wasser unter Zugabe von 2 g $NaHCO_3$ suspendiert. Dazu wurden genau 30 ml 0,1 n Na_2AsO_3 -Lsg. zugegeben und 22 Std. bei $35^\circ C$ gerührt. Das nicht verbrauchte Arsenit wurde mit einer 0,1 n J_2 -Lsg. gegen Stärke als Indikator zurücktitriert.

Folgende Gleichungen beschreiben die Vorgänge:



Entchlorierung der Harze mit Na_2SO_3 :

Eine genaue Menge des chlorierten Harzes (0,2 - 0,5 g) wurden in 6 ml Ameisensäure oder Eisessig suspendiert, auf $40^\circ C$ temperiert und mit 4 mMol Na_2SO_3 versetzt. Es wurde 22 Std. gerührt und anschließend in die zehnfache Menge Wasser eingegossen. Nach dem Absaugen wurde der Waschprozeß wie bei der Chlorierung der Harze beschrieben durchgeführt.

zu 6.2.1.

Oxidationsreaktionen:

1 - 2 mMol der zu oxidierenden Substanz wurden zu einer Suspension von 0,8 - 1,5 mg-Atom Cl enthaltendes Harz in 5 ml des Reaktionsmediums gegeben. Das Gefäß, das unter Luftsauerstoffausschluß fest verschlossen wurde, wurde in ein auf $40^\circ C$ temperiertes Bad getaucht. Während der Reaktion wurde das Harz durch Magnetührung in der Flüssigkeit gleich verteilt gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt, das Harz über einen Glasfiliertiegel abgesaugt und zweimal mit je 1 - 2 ml des betreffenden Lösungsmittels gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer vorsichtig eingeeengt. Die Reaktionsgemische wurden gaschromatographisch mit Hilfe von Vergleichssubstanzen quantitativ untersucht.

zu 6.2.2.

Chlorierungsreaktionen:

Die zu chlorierende Substanz wurde mit der entsprechenden Menge

des Harzes, wie sie in Tabelle XVIII, S. 90 angegeben ist, in einem verschließbaren Gefäß mit 5 ml Eisessig vermischt. Hinzu wurde ein Tropfen konz. HCl gegeben, das Gefäß verschlossen und in ein auf 40°C temperiertes Bad gebracht. Während der Reaktionszeit von 40 Std. wurde das Harz in der Reaktionsmischung durch Magnetrührung gleichmäßig verteilt gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde noch warm abgesaugt und das Harz zweimal mit 2 ml warmem Eisessig ausgewaschen. Die Reaktionsprodukte wurden aus der jeweiligen Lösung mit Wasser ausgefällt.
2,4-Dichlor-1-aminoanthrachinon wurde aus Eisessig und 3-Chlor-carbazol aus verd. Aethanol oder Eisessig umkristallisiert.

Die Schmelzpunkte wurden an einem Kofler - Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Mikroelementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der F.U. Berlin ausgeführt.

Die IR - Spektren wurden in KBr mit einem Perkin-Elmer Spektrometer 257 aufgenommen.

Die ¹H-NMR - Spektren wurden mit den Spektrometern A-60 A und XL-100 der Fa. Varian mit TMS als internem Standard aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit den Geräten Varian-MAT 111 - Gnom (80 eV) oder CH-5-D (70 eV) aufgenommen.

Die exakten Massenbestimmungen wurden auf einem doppelfokussierendem Varian-MAT CH-5-D Massenspektrometer vorgenommen. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV. Als Referenzmassen dienten Perfluorkerosene (PFK).

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit einem Gerät F 900 der Fa. Perkin-Elmer an verschiedenen langen Polyäthylenglycolsäuren durchgeführt.

8. Zusammenfassung

In der makromolekularen organischen Chemie wurde in den letzten Jahren verstärkte Aufmerksamkeit auf Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppierungen verwandt, die als polymere Reagenzien Anwendung gefunden haben.

Infolge ihrer einfacheren Handhabung und der Möglichkeit ihrer Regenerierung bieten die polymeren Reagenzien im Vergleich zu ihren niedermolekularen Analoga Vorteile.

In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals Polymere synthetisiert werden, die 1-Chlorbenztriazol-Einheiten als reaktive Gruppen enthielten.

Das 1-Chlorbenztriazol, das 1968 zum ersten Male beschrieben wurde, hat seitdem als vielseitiges Oxidations- und Chlorierungsreagenz ein breites Anwendungsgebiet gefunden.

Bei den in dieser Arbeit zur Anwendung gelangten polymeren Reagenzien wurde das 1-Chlorbenztriazolsystem an vorgegebenen Polymeren aufgebaut.

Dazu wurde erstens ein handelsübliches Polyaminostyrol verwendet, das aus Polystyrol durch Nitrierung und Reduktion der Nitrogruppe erhalten worden war. An ihm konnten in sechs Stufen 1-Chlorbenztriazol-Einheiten synthetisiert werden. Dieses polymere Reagenz hatte eine Kapazität von 2,16 mVal aktives Chlor pro Gramm Harz.

Zum zweiten wurde das 1-Chlorbenztriazolsystem an unterschiedlich vernetzten 1 : 1 Copolymeren aus p-Aminostyrol und Methacrylsäuremethylester synthetisiert. Die jeweils fünf Reaktionsschritte, die auf zwei verschiedenen Reaktionswegen (Bild VI, S. 55) zur Darstellung des 1H-Benztriazol-Systems in diesen Polymeren notwendig waren, konnten mit Hilfe der Elementaranalysen quantitativ (Tab. VI - XIV) und der IR-Spektren qualitativ verfolgt werden. Die polymeren p-Aminostyrol-Anteile der Copolymeren konnten zu etwa 38 - 40 % zu polymeren 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol-Einheiten umgesetzt werden.

Nach der Chlorierung enthielten diese Copolymere bis zu 2,6 mVal aktives Chlor pro Gramm Harz.

Die so dargestellten polymeren Reagenzien mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten wurden als Oxidations- und Chlorierungsmittel in ver-

schiedenen Reaktionsmedien eingesetzt. So wurden primäre Alkohole zu Aldehyden (z.B. Benzylalkohol zu Benzaldehyd), sekundäre Alkohole zu Ketonen (z.B. α -Phenyläthyl-Alkohol zu Acetophenon), Hydrazoverbindungen zu Azoverbindungen (z.B. Hydrazobenzol zu Azobenzol) und Sulfide zu Sulfoxiden (z.B. Tetrahydrothiophen, Methylphenylsulfid und Diphenylsulfid zu ihren Sulfoxiden) oxidiert.

Bei der Oxidation der Alkohole erbrachte das Polymere mit den 1-Chlorbenztriazol-Einheiten geringere Ausbeuten als das niedermolekulare 1-Chlorbenztriazol (Tab. XVI, S. 86 und Tab. XVII, S. 87).

Es schien, daß das 1-Chlorbenztriazol enthaltende Polymere bei der Oxidation der Sulfide, sei es aus räumlichen oder anderen Gründen, eine gewisse Selektivität aufwies. Die größere Ausbeute bei der Oxidation des Tetrahydrothiophens, die mit dem Polymeren erzielt wurde, war sicherlich auf die angewandte höhere Reaktionstemperatur zurückzuführen.

Die Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten konnten auch als Chlorierungsmittel eingesetzt werden:

1-Aminoanthrachinon wurde zu 1-Amino-2,4-dichlor-anthrachinon und Carbazol und 9-Äthylcarbazol wurden zu den jeweiligen 3-Chlor-Derivaten chloriert (Tab. XVIII, S. 90).

Die Chlorierung mit diesen Polymeren führte bei den Carbazolen zu den gleichen Produkten wie sie auch bei der Chlorierung mit dem niedermolekularen 1-Chlorbenztriazol erhalten wurden. Die Ausbeuten unterschieden sich in beiden Fällen nur wenig, doch schien die Chlorierung mit dem niedermolekularen 1-Chlorbenztriazol die etwas größeren Ausbeuten zu ergeben.

Diese dargestellten polymeren Reagenzien zeichneten sich durch große mechanische und chemische Stabilität aus. Nach ihrer Verwendung konnten sie oftmals regeneriert werden, wobei ihre Kapazität an aktivem Chlor stets gleich blieb und keinerlei Abbau der Polymeren beobachtet wurde.

Die Darstellung von reaktiven Polymeren mit 1-Chlorbenztriazol-Einheiten ausgehend von dem 5(6)-Vinyl-1H-benztriazol gelang nicht, da für dieses Monomere aufgrund seiner schlechten Löslichkeiten keine Polymerisationsmethode geeignet war.

In dieser Arbeit wurden eine Reihe von 5(6)-substituierten 1H-Benztriazol-Derivaten synthetisiert, an deren Substituenten nach einer der üblichen Methoden die Vinylgruppe dargestellt werden sollte. Diese Benztriazolderivate erwiesen sich aber besonders an den zum Ring α -ständigen Atomen als sehr wenig reaktionsfähig. Ebenso zeigte sich, daß das 1H-Benztriazol an seinem carbocyclischen Ring direkt nur bei der Reaktion mit Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur substituierbar war. Der direkten Acetylierung und Formylierung war es nicht zugänglich.

Neben mehreren bereits bekannten 5(6)-substituierten 1H-Benztriazolen wurden in dieser Arbeit zum ersten Male das 5(6)-(β -Hydroxyäthyl)-1H-benztriazol, 1.7., S. 12, das 5(6)-(β -Chloräthyl)-1H-benztriazol, 2.7., S. 15, der 1H-Benztriazol-5(6)-aldehyd, 5.7., S. 20, und die β -[1H-Benztriazolyl-5(6)]-acrylsäure, 6.7., S. 22 in unabhängigen Synthesen dargestellt. Das ebenfalls noch nicht bekannte

5(6)-Vinyl-1H-benztriazol, 14.7., S. 24

wurde schließlich in mäßigen Ausbeuten aus sehr verdünnten Lösungen von 3,4-Diaminostyrol mit salpetriger Säure erhalten. Die Darstellung von 14.7. aus einem anderen Benztriazolderivat gelang nicht.

Bei der Synthese der genannten 1H-Benztriazol-Derivate wurde eine Reihe bisher nicht beschriebener Verbindungen vom Typ 1-R-3-Amino-4-acetyl-amino-benzol und vom Typ 1-Acetyl-5-R-benztriazol, die in Tab. I, S. 14, aufgeführt sind, dargestellt.

Das ebenfalls erstmals synthetisierte

1H-Benztriazol-5(6)-sulfochlorid, 11.7., S. 30

reagierte mit Polystyrol in einer Friedel-Crafts-Reaktion nur in unbefriedigendem Maße zu einem Polymeren, das über SO_2 -Brücken verknüpft das 1H-Benztriazol enthielt.

Die Protonenresonanzspektren der 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole und der 5-substituierten 1-Acetyl-benztriazole, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, sind eingehend diskutiert und zur Strukturaufklärung verwendet worden.

Die 5(6)-substituierten 1H-Benztriazole wurden durch ihre Mas-

senspektren charakterisiert. Mit Hilfe der Bestimmungen der exakten Massen der Molekül- und Fragmentionen konnten gewisse Gesetzmäßigkeiten bei dem Abbau dieser Verbindungen aufgezeigt und bestimmte, stets wiederkehrende Fragmentierungsreaktionen dieser Verbindungsklasse nachgewiesen werden.

9. Literaturverzeichnis

- 1) H.G.Cassidy, K.A.Kun, Oxidation - Reduktion Polymers, Interscience: New York (1965)
- 2) G.Manecke, Pure Appl. Chem. 38 (1974) 181
- 3) A.Patchornik, M.A.Kraus, Pure Appl. Chem. 43 (1975) 503
- 4) W.Heitz, R.Michels, Makromol. Chem. 148 (1971) 9 ,
Angew. Chem. 84 (1972) 296
- 5) R.Filler, Chem. Rev., 63 (1963) 21
- 6) J.F.Cordes in Ullmanns Encyclop. d. techn. Chemie, Erg.Bd. (1970) 205
- 7) D.Curtin, G.McCarty, J. Org. Chem. 32 (1967) 223
- 8) a) C.W.Rees, R.C.Storr, Chem. Commun. 1968, 1305
b) C.W.Rees, R.C.Storr, J. Chem. Soc. (C) 1969, 1474
- 9) Lehrkollektiv, Z. Chem. 1969, 325
- 10) M.Wayman, H.Salamat, E.J.Dewar, Can. J.Chem. Eng.46 (1968)282
- 11) E.J.Dewar, M.Wayman, Can. J. Chem. Eng. 48 (1970) 677,
ibid. 49 (1971) 758
- 12) E.J.Dewar, M.Wayman, J.Sanitary, Eng. Div. 98 (1972) 11
- 13) M.Okawara, H.Shinohara, Kogyo Kagaku Zasshi 60 (1957) 75
ref. C.A. 53 (1959) 5730g
- 14) Y.Yanagisawa, M.Akiyama, M.Okawara, Kogyo Kagaku Zasshi
72 (1969) 1399, ref. C.A. 71 (1969) 113410t
- 15) C.Yaroslavsky, A.Patchornik, E.Katchalski, Tetrahedron Lett. 42 (1970) 3629
- 16) C.Yaroslavsky, E.Katchalski, Tetrahedron Lett. 51 (1972)5173
- 17) W.A.Murphey, U.S.P. 2.853.475 (1958); C.A. 53 (1959) 3725h
- 18) M.Okawara, S.Fujioka, E.Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi 65 (1962) 819, ref. C.A. 58 (1963) 577h
- 19) N.S.Srinivasan, N.Venkatasubramanian, Tetrahedron 30 (1974)419
- 20) B.U.Kaczmar, Angew. Chem. 85 (1973) 459
- 21) B.U.Kaczmar, S.Traser, Makromol. Chem. 177 (1976) 1991
- 22) G.Manecke, M.Stärk, Makromol. Chem. 176 (1975) 285
- 23) C.H.Bamford, F.J.Duncan, R.J.W.Reynolds, J.D.Seddon, J. Polym.Sci., Part C 1968 , 419
- 24) H.Schuttenberg, R.C.Schulz, Angew. Makromol. Chem.18(1971)175
- 25) H.Schuttenberg, R.C.Schulz, Makromol. Chem. 143 (1971) 153
- 26) H.Schuttenberg, G.Klump, U.Kaczmar, S.R.Turner, R.C.Schulz, J. Macromol. Sci., Chem. 7 (1973) 1085 und
Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym.Chem. 13 (1972)866
- 27) S.R.Turner, R.C.Schulz, Makromol. Chem. 176 (1975) 501

- 28) R.C.Schulz, H.Schuttenberg, M.Müller, K.Hahn, Pure Appl. Chem. 30 (1972) 258
- 29) Y.Sato, N.Kunieda, M.Kinoshita, Chem. Lett. 1972, 1023
- 30) R.C.Schulz, H.Schuttenberg, B.U.Kaczmar, Ger.Offen. 2.236.623 (1974)
- 31) W.J.Ferrell, K.Yao, J. Lipid Res. 13 (1972) 23
- 32) J.B.Sieja, J. Chem. Eng. Data 17 (1972) 108
- 33) G.A.M.v.d.Ouweland, H.G.Peer, Synth. Commun. 1 (1971) 111
- 34) C.W.Rees, R.C.Storr, J. Chem. Soc. (C) 1969, 1478
- 35) G.Garcia-Muñoz, R.Madroñero, M.C.Saldaña, M.Stud, J. Heterocycl. Chem. 8 (1971) 1031
- 36) W.D.Kingsbury, C.R.Johnson, Chem. Commun. 1969, 365
- 37) C.R.Johnson, C.C.Bacon, W.D.Kingsbury, Tetrahedron Lett. 1972, 501
- 38) P.R.Heaton, J.M.Midgley, W.B.Whalley, Chem.Comm. 1971, 750
- 39) S.Kukolja, S.R.Lammert, Croat. Chem. Acta 44 (1972) 423
- 40) J.R.L.Smith, J.S.Sadd, J.Chem.Soc., Perkin Trans.II 1976, 741
- 41) P.M.Bowyer, D.H.Iles, A.Ledwith, J.Chem.Soc. (C) 1971, 2775
- 42) M.Cinquini, S.Colonna, F.Montanari, Chem.Comm. 1970, 1441
- 43) M.Cinquini, S.Colonna, Synthesis 1972, 259
- 44) E.U.Jonsson, C.C.Bacon, C.R.Johnson, J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) 5306
- 45) F.Wudl, C.K.Brush, T.B.K.Lee, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972, 151
- 46) H.Oelschläger, E.Ehlers, Pharm. Acta Helv. 47 (1972) 1
- 47) K.V.Lichman, J. Chem. Soc. (C) 1971, 2539
- 48) O.P.Vig, J.C.Kapur, S.D.Sharma, J.Indian Chem.Soc. 45 (1968) 734
- 49) a) R.Nietzki, E.Braunschweig, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27(1894) 3381
b) T.Zincke, P.Schwarz, Liebigs Ann. Chem. 311 (1900) 329
- 50) C.W.Rees, A.A.Sale, Chem. Commun. 1971, 532
- 51) E.Ferber, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 62 (1929) 183
- 52) H.M.Woodburn, C.F.Stuntz, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 1362
- 53) C.G.Overberger, B.Kösters, T.St.Pierre, J.Polym.Sci. 5, Part A-1 (1967) 1987
- 54) M.Oki, H.Iwamura, Bull.Chem.Soc.Jpn. 32 (1959) 1135
- 55) M.H.Beeby, F.G.Mann, J.Chem.Soc. 1949, 1799
- 56) B.Carnmalm, J.Gyllander, N.A.Jonsson, L.Mikiver, Acta Pharm. Suec. 11 (1974) 33
- 57) J.R.Geigy AG, Neth. Appl. 6.414.144 (1965), ref.C.A. 63 (1965) P18103h
- 58) D.K.Howard, D.R.Randel, Ciba-Geigy AG, Ger. (1971) 1.521.758, ref. C.A. 77 (1972) P78801w

- 59) F.H.Case, Z.B.Jacobs, R.S.Cook, J.Dickstein, J. Org. Chem. 22 (1957) 390
- 60) H.Pauksch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 (1884) 767
- 61) J.P.Lambooy, E.A.Haley, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1087
- 62) G.Manecke, U.Rotter, Makromol. Chem. 171 (1973) 49
- 63) W.Borsche, J.Barthenheier, Liebigs Ann. Chem. 553 (1942) 250
- 64) C.G.Derick, J.H.Bornmann, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913) 1281
- 65) Ch.S.Gibson, B.Levin, J. Chem. Soc. 1931, 2388
- 66) H.H.Hodgson, H.G.Beard, J. Chem. Soc. 1927, 20
- 67) S.Gabriel, M.Herzberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16 (1883) 2042
- 68) G.Manecke, U.Rotter, Makromol. Chem. 127 (1969) 264
- 69) K.Ganapati, J. Indian Chem. Soc. 15 (1938) 121
- 70) F.Ullmann, F.Mauthner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 4026
- 71) Th.Zincke, H.Arzberger, Liebigs Ann. Chem. 249 (1888) 361
- 72) a)K.Fries, Liebigs Ann. Chem. 346 (1906) 171
b)L.Remmers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7 (1874) 346
- 73) B.Hübner, Liebigs Ann. Chem. 209 (1881) 359
- 74) A.G.Banus, J.Guiteras, An. Soc. Esp. Fis. Quim. 20 (1922) 479;
ref. Chem. Zentralbl. 1923 III, 1158
- 75) a)A.Schaarschmidt, M.Raack, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58 (1925) 348
b)F.Fichter, A.Sulzberger, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37 (1904) 878
- 76) H.A.Scarborough, W.A.Waters, J. Chem. Soc. 1927, 1134
- 77) A.G.Banus, J.F.Tomas, An. Soc. Esp. Fis. Quim. 19 (1921) 293;
ref. Chem. Zentralbl. 1923 III, 1220
- 78) F.Bell, J.Kenyon, J.Chem. Soc. 1926, 2705
- 79) Ph.Brunner, O.N.Witt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 1023
- 80) O.L.Brady, G.P.McHugh, J. Chem. Soc. 123 (1923) 2047
- 81) A.Ladenburg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9 (1876) 219
- 82) a)Th.Zincke, A.T.Lawson, Liebigs Ann. Chem. 240 (1887) 110
b)P.Boessneck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19 (1886) 1757
- 83) F.Hobrecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5 (1872) 920
- 84) a)E.J.Birr, Z. Wiss. Photogr. 49 (1954) 1; ref. Chem.
Zentralbl. 1955, 3541
b)K.Futaki, Chem. Pharm. Bull. 9 (1961) 592
- 85) R.M.Cole, Eastman Kodak Co., Fr. 1.495.752 (1967);
ref. C.A. 69 (1968) P 32033 d
- 86) Geigy AG, Fr. 1.577.581 (1969); ref. C.A. 72 (1970) P 90477 z
- 87) P.J.Black, M.L.Hefferman, Austr. J. Chem. 15 (1962) 862
- 88) N.K.Roberts, J. Chem. Soc. 1963, 5556
- 89) R.Rondeau, H.M.Rosenberg, D.J.Dunbar, J.Mol.Spectrosc.
26 (1968) 139

- 90) A.N.Nesmeyanov, V.N.Babin, L.A.Fedorov, M.J.Rybinskaja, E.J.Fedin, *Tetrahedron* 25 (1969) 4667
- 91) C.W.Schellhammer, J.Schroeder, N.Joop, *Tetrahedron* 26(1970)497
- 92) R.Lawrence, E.S.Waight, *Org. Mass Spectrom.* 3 (1970) 367
- 93) M.Ohashi, K.Tsujimoto, A.Yoshino, T.Yonezawa, *Org. Mass Spectrom.* 4 (1970) 203
- 94) C.Wentrup, W.D.Crow, *Tetrahedron* 26 (1970) 3965
- 95) A.Maquestiau, Y.van Haverbeke, R.Flammang, *Org. Mass Spectrom.* 7 (1973) 1267
- 96) J.L.Aubagnac, R.Jaquin, J.M.Ramos, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, Part 2, 12 (1974) 3049
- 97) W.E.Cattin, B.W.Howk, *U.S. 2.728.751* (1955); ref. C.A. 50(1956) 6783 g
- 98) H.Kamogawa, *Jpn. 7.137.895* (1971); ref. C.A. 77 (1972)89434 e
- 99) G.Bender, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 14 (1881) 2359
- 100) A.Bernthsen, F.Bender, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 15 (1882) 1982
- 101) M.Martynoff, *Compt. Rend.* 239 (1954) 1512 und *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 374
- 102) V.V.Razumovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 18 (1948) 1189
- 103) M.M.Koton, V.Mitin, F.S.Florinskii, *Zh. Obshch. Khim.* 25 (1955) 1469; ref. C.A. 50 (1956) 4823 g
- 104) U.Rotter, *Dissertation FU - Berlin* 1973, S.76
- 105) S.Sabetay, T.Mintsou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 45 (1929) 842
- 106) R.H.Wiley, *J. Polym. Sci.*, Part A I 6 (1968) 1065
- 107) G.Manecke, S.Singer, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 119
- 108) J.Tscherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 4209
- 109) R.Hügel, A.Pasetti, *Ital.P.* 579.122 (1959); ref. C.A.54, 1310c
- 110) J.S.Chalsty, S.S.Isrealstam, *Chem. Ind.(London)* 1954, 1452
- 111) H.Zimmer, L.F.Andrieth, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3856
- 112) M.J.Mintz, C.Walling, *Org.Synth.Coll.Vol.V* (1973) 184
- 113) K.Hahn, R.C.Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* 50 (1976) 53
- 114) R.Stroh, in *Houben / Weyl* 5/3 (1962) 780 ff
- 115) W.A.Noyes, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 57 (1924) 1233
- 116) P.Fresenius, *Angew. Chem.* 64 (1952) 470
- 117) Penot, F.Mohr, *J. Prakt. Chem.* [1] 59 (1853), 59
- 118) N.Venkatasubramanian, V.Thiagarajan, *Can.J.Chem.* 47 (1969) 694 ; *Tetrahedron Lett.* 1967, 3349
- 119) N.S.Srinivasan, N.Venkatasubramanian, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2039
- 120) Ya.B.Steinberg, S.S.Tkachenko, *Zh.Org.Khim.* 8 (1972) 655
- 121) N.P.Buu-Hoi, R.Royer, *Recl.Trav.Chim.* 66 (1947) 533

Lebenslauf

Am 30.1.1940 wurde ich, Friedrich Wunsch, in Zwickau als Sohn des Dipl.-Berging. Heinrich Wunsch und seiner Ehefrau Gerta, geb. Keßner, geboren.

Ab 1946 besuchte ich in Reinsdorf b. Zwickau, ab 1951 in Zwickau die Grundschule und ab Ostern 1953 in Recklinghausen das Hittorf-Gymnasium, an dessen mathematisch-naturwissenschaftlichem Zweig ich im März 1960 das Abitur bestand.

Im Mai 1960 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin im Fach Chemie immatrikuliert und legte dort im Mai 1964 die Diplomvorprüfung ab. Nach meiner im Febr. 1968 bestandenen mündlichen Diplomhauptprüfung begann ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit über " Additionsprodukte von Bis-diazolalkanen mit Naphthochinon und Benzochinon ", die ich im Febr. 1969 abschloß. Im Okt. 1969 nahm ich im obengenannten Institut, an dem ich als wissenschaftlicher Assistent tätig war, die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation auf.

Mein besonderes Interesse galt stets der makromolekularen organischen Chemie. Im SS 1974 hielt ich in Vertretung von Prof. Dr. G. Manecke die Vorlesung " Einführung in das Praktikum über die Arbeitsmethoden der makromolekularen organischen Chemie und verwandter Gebiete ", für die mir vom Fachbereich Chemie der FU Berlin ein Lehrauftrag erteilt wurde.

